Transfer to Chem. Lab.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

31

1901

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXXI. VOL. XXXI. — 1901.

PARTE I.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXXI.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 21 marzo 1901)

FASCICOLO II.

(pubblicato l'8 aprile 1901)

FASCICOLO III.

(pubblicato l'8 maggio 1901)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 9 giugno 1901)

FASCICOLO V.

(pubblicato il ● luglio 1901)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 27 [illegible]o 1901)

Prezzo di ogni fascicolo separato L. 4.

Prezzo di abbonamento L. 30 all'anno

Abbonamento per l'estero L. 34 all'anno

ANNO XXXI, 1901. (Parte I) FASCICOLO I.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Avvertenze: — 1°. Non si darà corso ad alcun reclamo per mancata recezione, che perverrà oltre il mese dalla pubblicazione del fascicolo al quale si riferisce; — 2°. Per dare corso alla richiesta di cambiamento d'indirizzo, occorre accompagnarvi la fascetta con la quale si riceve il fascicolo.

ROMA

presso

LA DIREZIONE DELLA «GAZZETTA CHIMICA»

Via Panisperna, 89.

Pubblicato il [illegible] 1901.

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sul potere rifrangente degli idroderivati di catene cicliche;

Memoria di G. PELLINI.

(*Giunta il 18 agosto 1900*).

Lo studio delle proprietà ottiche dei principali idrocarburi a nuclei benzolici condensati venne eseguito dal Dott. Chilesotti ([1]) il quale osservò che le regole sommatorie stabilite dal Landolt e dal Brühl non si verificano per la maggior parte di questi composti ciclici, e concluse che alla naftalina, antracene, fenantrene e pirene, in special modo si debba attribuire una formola di struttura a valenze centrali, piuttosto che quella a doppi legami alternati. Queste vedute erano già state esposte in un lavoro di Nasini e Carrara ([2]) sul potere rifrangente di alcuni nuclei eterociclici, dove si osservava esservi un certo vantaggio nell'accordare i loro risultati ottici con le idee espresse dal Bamberger ([3]) sulla costituzione dei nuclei ciclici superiori.

In questi ultimi tempi si è trovato di grande interesse di studiare l'andamento delle proprietà fisiche e chimiche che una deter-

([1]) Gazz. Ch. It., t. XXX, parte I, pag. 149 (1900).
([2]) „ „ „ „ XXIV, parte I, pag. 256, (1894).
([3]) Liebig's Ann. 257 - 1 (1890); Liebig's Ann. 273, 378 (1893); Ber. 24, 1758 (1891).

minata serie di corpi subisce quando dal composto fondamentale si passa per gradi ai prodotti di addizione idrogenati. Il Baeyer [1] appunto in seguito allo studio dei prodotti di riduzione dell'acido tereftalico di grado in grado, propose per il benzolo la formola centrica, simmetrica; ipotesi già enunciata dall' Apmstrong [2].

Le proprietà fisiche del benzolo non si accordano tutte colle vedute del Baeyer. Mentre che il potere rifrangente ed i volumi molecolari si accordano colla formola del Kekulé, gli studii di Horstmann [3] estesi dallo Stohmann e Kleber [4] agli idroderivati del benzolo e suoi composti, confermano l'ipotesi del Baeyer.

Il Prof. Brühl [5] in una lunga memoria sulla costituzione del benzolo si propone di dimostrare che le conclusioni del Baeyer non corrispondono alle proprietà ottiche e volumetriche del benzolo ed idroderivati e critica pure le conclusioni dello Stohmann.

Ma mentre che l'aumento di rifrazione per il benzolo sulla somma delle costanti atomiche concorda col valore di tre doppii legami oleffinici, questo non si verifica più per la naftalina e tutti i composti ciclici superiori. Le esperienze sui prodotti di addizione di questi idrocarburi, che formano oggetto di questa Memoria, mostrano che quando si passa dal nucleo fondamentale al primo termine di idrogenazione, l'aumento di rifrazione dei primi scompare totalmente e si ha negli idroderivati perfetto accordo colle regole di Landolt e di Brühl. Adunque qui si nota un comportamento ottico affatto differente da quello del benzolo, mentre che si accorda con le vedute del Bamberger [6] che dimostrò avere i nuclei ciclici fondamentali proprietà chimiche speciali che perdono in seguito ad idrogenazione acquistando invece quelle proprie dei composti del benzolo. Di più le osservazioni calorimetriche dello Stohmann procedono in ugual senso che quelle che si riferiscono al potere rifrangente.

Il Brühl [7] trova che quando si passa dal benzolo al diidroben-

(1) Ber. **19** p. 1797; **23**, 1272; **24**, 2687; Liebig's Ann. **245** 118; **251**, 258; **256**, 1; **269**, 169.

(2) Jour. of. the Ch. Soc. **51**, 258.

(3) Ber. **21**, 2211.

(4) Jour. für prak. Ch. **48**, pag. 1 e 538.

(5) " " " " **49**, pag. 201.

(6) Liebig's Ann. 257, pag. 1.

(7) Loco citato.

zolo vi è la stessa differenza nel potere rifrangente che si verifica fra il diidro e tedraidro e fra questo e l'esaidrobenzolo e così pure di grado in grado fino al diallile e dipropargile; e la differenza consiste appunto nel valore di un doppio legame oleffinico. Tutto ciò è in accordo perfetto colla formola di Kekulé. Bisogna però notare che le cose non potevano procedere altrimenti. Avendosi nel benzolo un aumento che corrisponde a quello di tre doppii legami oleffinici, lo scioglimento di uno di questi ed il passaggio dal benzolo al diidrobenzolo deve portare una variazione nel potere rifrangente analoga a quella dello scioglimento degli altri: quindi vi è in questo passaggio graduale dal benzolo al diallile un comportamento affatto normale. Ma ciò non ha più nessun valore quando lo stesso concetto si voglia applicare agli altri composti ciclici. Il Chilesotti [1] ha già dimostrato che il fenantrene e l'antracene possiedono rifrazione molecolare uguale, ed andamento analogo per questi due composti si verifica nella idrogenazione, ma diverso dal benzolo; per cui viene a mancare tutto il fondamento sul quale il Brühl si appoggiava per dimostrare che avendo antracene e fenantrene rifrazione molecolare differente, la loro formola doveva essere simile a quella di Kekulé per il benzolo.

Lo stesso autore si dilunga a parlare dei lavori calorimetrici dello Stohmann e si sforza di dimostrare che non sono affatto in disaccordo colla formola del Kekulé, ma che anzi servono a confermarla. Premette che il calore di combustione esprime la somma delle energie di un composto, mentre che le altre proprietà fisiche sono l'effetto di una specie di energia più determinata, dipendente a preferenza da certe condizioni che da altre: sono cioè espressioni di parziale energia. Per cui non è necessario che esista proporzionalità fra le diverse proprietà fisiche di una serie di composti: e tutto ciò è perfettamente giusto. Poi passa al confronto fra la stabilità o labilità dei legami etilenici negli acidi idroftalici ed idrotereftalici considerati dal Baeyer, a seconda che si trovano in posizione vicina o lontana del carbossile ed al confronto delle differenze che si riscontrano nel calore di combustione di questi e quelle fra il benzolo e diidrobenzolo: e così nei termini successivi di idrogenazione fino al passaggio al termine della serie alifatica

(1) Loco citato.

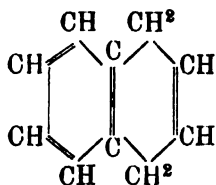
che non contiene più legami etilenici. E viene a concludere che il salto che si verifica fra il benzolo ed il diidrobenzolo dipende dalla stabilità maggiore dei legami etilenici nel benzolo da quella degli stessi legami nei prodotti d'idrogenazione; per cui i termini successivi di riduzione devono possedere una energia calorifica più piccola che non quella che si rende manifesta quando si rompe la stabilità dell'anello benzolico per passare al diidrobenzolo. Questa supposizione è in accordo colla rifrazione del benzolo: ma gli altri idrocarburi ciclici si comportano diversamente. Le differenze che nella rifrazione non si palesano per il benzolo e suoi derivati, qui trovano le condizioni opportune per manifestarsi e risentono della costituzione della molecola quanto il calore di combustione nella serie del benzolo.

Bisogna notare che in gran parte il Brühl ritorna sempre sul fatto che l'antracene e fenantrene pure avendo uguale calore di combustione, possiedono rifrazione molecolare diversa, ciò che non è vero. Ed intende spiegare la diversa azione del permanganato sullo stilbene e fenantrene col loro diverso comportamento termochimico. Ora il Baeyer ammise appunto due forme limiti per il benzolo anche in base a questo comportamento dello stilbene e fenantrene, avendo nei due composti lo stesso legame oleffinico stabilità diversa; ma per questo solo le conclusioni dello Stohmann che nel benzolo vi siano legami semplici, non perdono del loro valore, perchè l'antracene ed il fenantrene possiedono ugual calore di combustione ed uguale potere rifrangente, ed inoltre l'esame ottico degli idroderivati degli idrocarburi ciclici, avvalora l'ipotesi che ai nuclei fondamentali sia più conforme una formola di costituzione diversa da quella dei loro derivati, che non una uguale.

Io ho studiato oltre ai derivati della naftalina, antracene e fenantrene, anche l'acenaftilene e l'acenaftene di cui il secondo può essere considerato come il prodotto di idrogenazione del primo, per vedere come in questi composti, in cui non è possibile ammettere la formola centrica, varii il potere rifrangente.

Le misure spettrometriche, i calcoli degli indici di rifrazione, le determinazioni delle densità vennero eseguite nei soliti modi. Le sostanze solide furono esaminate in soluzione.

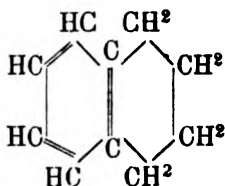
Diidronaftalina.

```
        CH   CH²
CH ⁄ \ C ⁄ \ CH
 |      ‖      ‖
CH \ ⁄ C \ ⁄ CH
        CH   CH²
```

Preparai questo idrocarburo per riduzione dalla naftalina con sodio metallico in alcool etilico, secondo le prescrizioni di Bamberger e Lodter ([1]). Però aggiunsi a 15 gr. di naftalina sciolta in 300 gr. di alcool puro assoluto una quantità maggiore di sodio (circa gr. 30) di quella impiegata dagli autori, per trasformare la maggior quantità di naftalina nel suo idroderivato, essendo noto per i lavori degli autori citati e di Küster ([2]) che è difficile ottenere un prodotto puro. Il composto venne sottoposto a distillazione frazionata più volte, raccogliendo in ultimo ciò che passava a 211°-212°. Su questa porzione vennero eseguite le prime due osservazioni spettrometriche. Poscia venne di nuovo ridistillata raccogliendo la porzione intermedia e su questa venne eseguita la terza osservazione spettrometrica.

La diidronaftalina è un liquido incoloro, mobile, di odore naftalico, che all'analisi diede i seguenti risultati:

	calcolato per $C^{10}H^{10}$	trovato
C	92,307	92,304
H	7,69	8,26

Tetraidronaftalina.

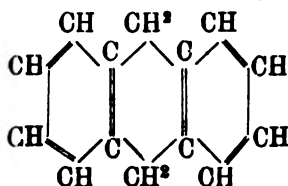
```
        HC   CH²
HC ⁄ \ C ⁄ \ CH²
 |      ‖      |
HC \ ⁄ C \ ⁄ CH²
        HC   CH²
```

([1]) Liebig's Ann. 288, 74 (1895).
([2]) Zeit. für Physik. Ch. 1891, pag. 592.

Venne preparata per azione del sodio sulla soluzione amilica bollente di naftalina (¹).

Punto di ebullizione 204°-205°.

	calcolato per $C^{10}H^{12}$	trovato
C	90,91	90,79
H	9,09	9,11

Diidroantracene.

```
     CH   CH²  CH
CH/ \C/ \C/ \CH
 |    ||   ||   |
CH\ /C\ /C\ /CH
     CH   CH²  CH
```

Il metodo di preparazione seguito fu quello proposto da Liebermann (²) per riduzione dell'antrachinone puro con acido iodidrico e fosforo. Il composto cristallizzato dall'alcool si presentava in bellissime scaglie bianche.

Punto di fusione 106° - 106,5°.

	calcolato per $C^{14}H^{12}$	trovato
C	93,34	93,5
H	6,66	6,96

Questo composto venne esaminato in soluzione benzolica.

La misura dell'indice di rifrazione, pel solvente, diede i seguenti numeri:

n_{H_α} 1,50249 $\qquad n_{H_\beta}$ 1,51962 $\qquad n_D$ 1,50721

$$d_{4^0}^{10,3^0} = 0,88951.$$

$$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,564906 \qquad \frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33204$$

(¹) Bamberger e Lodter. Ber. **20**, 3075; **23**, 1561.

(²) Liebig's Ann. **212**, 5.

Tetraidrofenantrene.

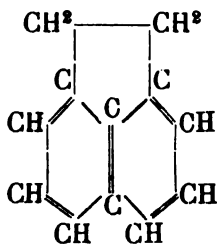
$C^{14}H^{14}$.

Venne preparato per riduzione del fenantrene con sodio in soluzione amilica bollente [1]. Il prodotto venne rettificato più volte distillandolo su sodio metallico e raccogliendo ciò che passava fra 300°-303° (corr.). Da ultimo per una maggiore purificazione venne frazionato a pressione ridotta, facendo le osservazioni spettrometriche sulla porzione che bolliva a 147° (incor.) alla pressione di mm. 18.

Punto di ebullizione 302° - 302,5° (corretto).

	calcolato per $C^{14}H^{14}$	trovato I.	trovato II.
C	92,3	91,7	91,6
H	7,7	8,1	8,05

Acenaftene.

```
    CH²———CH²
     |     |
     C|    |C
 CH//  \C/  \\CH
   |    ||    |
 CH\\  /C\  //CH
     CH   CH
```

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. Venne cristallizzato due volte dall'alcool.

Punto di fusione 95°.

Indice di rifrazione del benzolo adoperato come solvente:

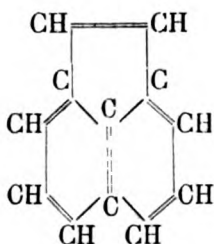
n_{H_α} 1,49854 $\quad n_{H_\beta}$ 1,51540 $\quad n_D$ 1,50300

$$d_{4^\circ}^{11,6^\circ} = 0,88817.$$

$$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,5613 \qquad \frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33033.$$

(1) Bamberger e Lodter. Ber. 20, 3075.

Acenaftilene.

```
    CH======CH
    |        |
    C        C
CH//  \ C /  \\CH
|       ||      |
|       ||      |
CH\\  / C \  //CH
     CH    CH
```

Lo preparai facendo passare i vapori di acenaftene sopra dell'ossido di piombo alla temperatura del rosso scuro ([1]). Poscia lo cristallizai più volte dall'alcool.

Punto di fusione 92°-93°.

	calcolato per $C^{12}H^8$	trovato
C	94,7	94,81
H	5,3	5,52

Gli indici di rifrazione del solvente (benzolo) sono i seguenti:

n_{H_α} 1,50093 n_{H_β} 1,51780 n_{H_γ} 1,52821 n_D 1,50517

$d_{4^0}^{15,05^0} = 0,88469.$

$$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,56622 \qquad \frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33297$$

Nelle seguenti tabelle sono raccolti tutti i dati che si riferiscono alle misure eseguite.

([1]) Behr e van Dorp. Ber. 6, 753; Blumenthal. Ber. 7, 1092.

TABELLA I.

Nome della sostanza		Concentrazione	t	$d^t_{4^0}$	n_{H_α}	n_{H_β}	n_{H_γ}	n_D	$\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ soluzione	$\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ sostanza	$\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ soluzione	$\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ sostanza
Diidronaftalina	I	—	12,4°	0,99745	1,56910	1,59135	—	1,57494	—	0,57055	—	0,3285
»	II	—	12,7°	0,99688	1,56981	1,59189	—	1,57549	—	0,57159	—	0,32903
»	III	—	14,7°	0,99448	1,56827	1,59040	—	1,57399	—	0,57142	—	0,32909
Tetraidronaftalina	I	—	11,9°	0,97634	1,54819	1,56656	1,57838	1,55312	—	0,56147	—	0,32563
»	II	—	13,35°	0,97572	1,54703	1,56533	—	1,55200	—	0,56064	—	0,32503
Diidroantracene	I	13,558	10,35°	0,90966	1,50249	1,51962	—	1,50721	0,56529	0,56774	0,33108	0,32494
»	II	5,220	10,8°	0,89759	1,50700	1,52430	—	1,51163	0,56484	0,56374	0,33181	0,3274
Tetraidrofenantrene	I	—	16,8°	1,02887	1,57373	1,59369	—	1,57909	—	0,55763	—	0,32059
»	II	—	12,3°	1,02934	1,57560	1,59550	—	1,58112	—	0,5592	—	0,32130
Acenaftene	I	12,484	12,4°	0,90038	1,51469	1,53302	—	1,51964	0,5678	0,6134	0,33253	0,3479
»	II	10,1341	12,0°	0,90276	1,51175	1,52974	—	1,51665	0,5668	0,6155	0,33225	0,34928
Acenaftilene	I	9,019	16°	0,89882	1,51110	1,52957	—	1,51609	0,56863	0,5929	0,33335	0,33724
»	II	3,482	18,6°	0,88656	1,5028	1,52037	—	1,50749	0,56713	0,5924	0,3333	0,34244

TABELLA II.

Nome della sostanza		Formula	Peso molecolare	$P\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ calcolato	$P\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ trovato	Differenza	Media	$P\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	$P\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	Differenza	Media	$\frac{\mu_{H_\beta}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{n^2_{H_\beta}-1}{n^2_{H_\alpha}-1}$
Didronaftalina	I	$C^{10}H^{10}$	130	72,6	74,17	1,57		42,32	42,70	0,38		0,02230	1,0481
»	II	—	—	—	74,30	1,7	+ 1,65	—	42,77	0,45	+ 0,43		
»	III	—	—	—	74,28	1,68		—	42,78	0,46			
Tetraidronaftalina	I	$C^{10}H^{12}$	132	72,8	74,11	1,3	+ 1,25	42,62	42,98	0,36	+ 0,32	0,01881	1,0416
»	II	—	—	—	74,00	1,2		—	42,90	0,28			
Diidroantacene	I	$C^{14}H^{12}$	180	100,00	102,18	2,18	+ 1,82	57,88	58,48	0,60	+ 0,82	0,01615	1,0415
»	II	—	—	—	101,47	1,47		—	58,93	1,05			
Tetraidrofenantrene	I	$C^{14}H^{14}$	182	100,2	101,48	1,28	+ 1,42	58,18	58,34	0,16	+ 0,22	0,01939	1,0432
»	II	—	—	—	101,77	1,57		—	58,47	0,29			
Acenaftene	I	$C^{12}H^{10}$	154	85,00	94,46	9,46	+ 9,62	49,06	53,57	4,51	+ 4,61	0,02891	1,0580
»	II	—	—	—	94,78	9,78		—	53,77	4,71			
Acenaftilene	I	$C^{12}H^{8}$	152	84,8	90,12	5,32	+ 5,28	48,76	51,25	2,49	+ 2,88	0,03558	1,0701
»	II	—	—	—	90,04	5,24		—	52,04	3,28			

Qui riporto calcolate le dispersioni per i nuclei fondamentali, confrontando queste con quelle dei rispettivi idroderivati.

TABELLA III.

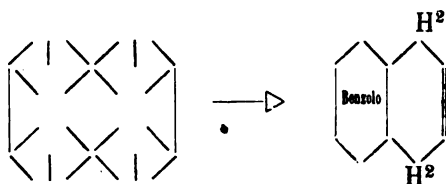
Nome della sostanza	$\frac{n_{H_\beta} - n_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{n^2_{H_\beta} - 1}{n^2_{H_\alpha} - 1}$	Nome della sostanza	$\frac{n_{H_\beta} - n_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{n^2_{H_\beta} - 1}{n^2_{H_\alpha} - 1}$
			Diidronaftalina	0,0223	1,0481
Naftalina	0,0297	1,0366	Tetraidronaftalina.	0,01881	1,0416
			Esaidronaftalina	0,0158 0,0134	1,0192 1,0198
Antracene	0,0681	1,0887	Diidroantracene	0,01615	1,0415
Fenantrene	0,0452	1,2228	Tetraidrofenantrene. . . .	0,01939	1,0432
Acenaftilene	0,03558	1,0701	Acenaftene.	0,02891	1,0580

Uno sguardo alla seconda tabella conferma ciò che si era proposti di studiare, che cioè quando dai nuclei fondamentali si passa ai prodotti di idrogenazione, sia pure i primi termini, sparisce l'esaltamento sul potere rifrangente e si ha subito l'accordo fra l'esperienza ed il calcolo secondo le regole del Brühl, tranne che per l'acenaftene e l'acenaftilene dei quali si dirà a parte.

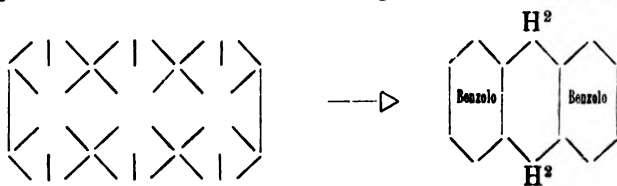
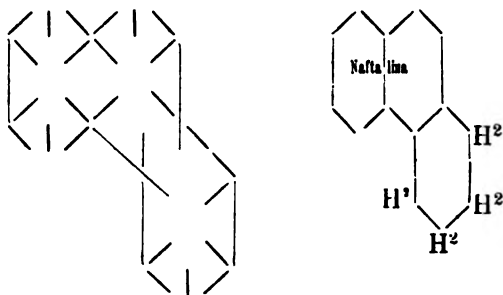
Si può notare che le differenze fra i valori calcolati e quelli ottenuti sono un po' troppo forti per la formola di Gladstone. Questo dipende dalla difficoltà di separare l'idroderivato, massime il primo termine, dal composto fondamentale. Anche il Küster (1), come già dissi, rileva la difficoltà di ottenere della diidronaftalina pura da naftalina: per cui una piccola quantità di quest'ultima rende palese allo spettrometro ciò che non lo può essere per la composizione centesimale troppo vicina dei due prodotti: la tetraidronaftalina che è più facile ad ottenersi presenta migliore accordo e così pure l'idrofenantrene. Le differenze per la formola in n^2 rientrano nei limiti tollerati.

La brusca variazione che si ha sulla rifrazione dell'idrocarburo tipico ed il primo prodotto di riduzione, l'idroderivato, trova perfetta corrispondenza nelle proprietà chimiche di queste catene cicliche.

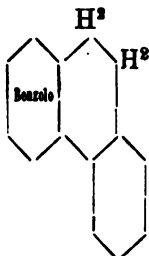
Il Bamberger (2) applicando il concetto di Baeyer delle valenze centriche ai sistemi ciclici superiori, sia omociclici come eterociclici espone l'opinione confortata da molte trasformazioni chimiche, che nella naftalina, antracene, fenantrene ecc. non esistono nuclei benzolici preformati, ma che in seguito ad ossidazione o riduzione si forma un sistema misto o alifatico nel senso che unito all'anello che viene modificato si attaccano dei nuclei che acquistano carattere benzolico. Le proprietà chimiche perdono perciò il carattere peculiare del nucleo fondamentale per assumere quello speciale del benzolo e suoi derivati. Le proprietà fisiche corrispondono in modo perfetto al carattere chimico. Se la naftalina addiziona due atomi di idrogeno, si ottiene la diidronaftalina

(1) Zeit. für physik. Chemie 1891, pag. 592.
(2) Liebig's Ann. 257, pag. 1.

e si è formato un nucleo benzolico. Poichè il benzolo possiede un aumento sulle regole sommatorie uguale a tre legami oleffinici e la catena unitavi è una vera catena non satura, il potere rifrangente della diidronaftalina deve avere un comportamento normale. Ed ancor più la tetraidro- ed esaidronaftalina, come aveva già osservato il Prof. Nasini ([1]).

E qui le differenze fra un grado di riduzione ed il termine successivo sono quelle che comportano lo scioglimento di un doppio legame compensato dalla addizione di due atomi di idrogeno.

Così pure nel diidroantracene l' idrogenazione avviene nel nucleo centrale, come lo dimostrano tutte le trasformazioni chimiche dell' antracene stesso. I nuclei laterali acquistano le proprietà del benzolo e l' aumento di rifrazione sparisce.

Nel fenantrene il primo termine di idrogenazione che, fino ad ora si conosca, è il tetraidroderivato. Se l' idrogenazione dovesse avvenire in uno solo degli anelli laterali

([1]) Nasini e Bernheimer. Gazz. ch, it., t. XV, pag. 59 (1885).

rimarrebbe ancora il gruppo naftalico preformato e come tale la rifrazione dovrebbe accusare un aumento corrispondente a quello della naftalina, ciò che non è. Il comportamento ottico dimostrerebbe che la idrogenazione è avvenuta in due anelli differenti, e che due di tali atomi di idrogeno sono addizionati al nucleo centrale.

H^2 H^2 Benzolo

È questa però una ipotesi, visto il comportamento della naftalina e dell' antracene (1). Ma l' ipotesi è avvalorata dal fatto che quando si ossida il fenantrene si ottiene il fenantrenchinone e per ossidazione ulteriore l' acido difenico. Per cui nella riduzione la prima idrogenazione deve avvenire nei due atomi di carbonio del nucleo centrale in posizione orto e la conseguente formazione nel caso del tetraidroderivato di un nucleo benzolico unito ad una catena aperta non satura, che porta di conseguenza un comportamento ottico normale.

Questa corrispondenza adunque fra le proprietà chimiche e le proprietà fisiche di questi idrocarburi e dei loro derivati, dinota che, mentre per i prodotti di addizione la formola di Graebe e Erlenmeyer, cioè lo schema del Kekulé è giusto, e di questo non vi era dubbio, la stessa formola per i nuclei fondamentali non corrisponderebbe più al loro comportamento ottico, ma sarebbe più adattata quella proposta dal Bamberger, analoga alla centrica per il benzolo.

Le idee esposte per la prima volta da Nasini e Carrara (2)

(1) Sono attualmente in corso studii per delucidare dal punto di vista ottico questa questione e per estendere le considerazioni generali che in questo lavoro si enunciano, ai nuclei eterociclici.

(2) Gazz. ch. it., 1894, parte I, pag. 256.

e confermate dal Chilesotti [1] riceverebbero così una nuova ed evidente conferma.

La rifrazione molecolare della chinolina ed isochinolina e loro tetraidroderivati [2] risente pure di questa rapida variazione nel comportamento ottico.

Dovremo noi perciò concludere in favore delle formole centriche? La questione della simmetria della molecola del benzolo riposa sostanzialmente sulla stabilità del benzolo stesso ed il Baeyer ammette che i composti benzolici appunto per la loro stabilità oscillino fra due formole, la centrica rappresentata dal benzolo e la formola a legami oleffinici rappresentata dalla fluoroglucina. La applicazione fattane dal Bamberger agli altri nuclei manca, come osservò il Prof. Ciamician [3], del suo principale appoggio, perchè la resistenza della naftalina, antracene, fenantrene e pirene è intermedia fra i limiti posti dal Baeyer, pur accostandosi alla formola del benzolo ideale. Inoltre è diversa pure fra loro come fra antracene e fenantrene, mentre che questi idrocarburi dovrebbero contenere ugual numero di valenze centriche. E se consideriamo la formazione delle naftochinoline e fenantroline [4], questa non è in appoggio alle valenze centriche, non conoscendosi prodotti isomeri del tipo dell' antracene.

Le opinioni degli autori sulla costituzione di questi nuclei aromatici sono differenti: le formole di struttura essendo costruite in base a fatti chimici e dovendo servire a rendere conto del complesso delle trasformazioni chimiche non corrispondono pienamente allo scopo.

Ma astrazione fatta dal campo puramente chimico, e volendo ridursi a rappresentare una categoria limitata di fenomeni ed in questo caso di fenomeni ottici, la formola centrica per il benzolo ed i nuclei benzolici condensati, si presta meglio di qualunque altra. Dal lavoro del Chilesotti, già citato, appare che l' aumento di rifrazione nel benzolo è la metà di quello che spetta alla naftalina, un terzo di quello che spetta all' antracene e così via. Il

(1) Gazz. chim. it.. 1900, parte I, pag. 149.

(2) I. W. Brühl. Spektrochemie des Stickstoffs. Zeit. für Physik. Chemie, 16, 193 (1895).

(3) Gazz. chim. it., t. XXI, parte II, pag. 101 (1891).

(4) Liebig's Ann., 274, p. 331; 279, p. 1.

valore di ogni legame centrico è, massime per la formola in n^2, costante per il benzolo e gli altri composti ciclici.

Vi è poi la profonda variazione nel passaggio al primo termine di riduzione, che dinota come essendo disturbato per l'addizione di idrogeno l'equilibrio determinato dalle valenze latenti, queste passano ad attuali ed allora la formola a doppi legami ci rende esatta manifestazione dei fenomeni fisici e chimici.

Nel benzolo, come già fece notare il Chilesotti, due legami centrici avrebbero lo stesso valore che un legame etilenico ed il passaggio a legami oleffinici non può perciò portare alcuna variazione anormale. Indipendentemente però dalla formola centrica si possono fare delle considerazioni di indole più generale in base ai risultati ottenuti.

L'aumento che non si manifesta per il benzolo può trovare buona spiegazione per i nuclei condensati nel seguente modo. Quando due o più nuclei benzolici si saldano insieme o quando ad una catena chiusa si aggiunge una catena aperta non satura noi abbiamo una esaltazione eccezionale nel potere rifrangènte che le regole del Brühl non fanno prevedere. In questi casi, e sempre, vi si trova uno o più atomi di carbonio impegnati per tutte le valenze ad altri atomi di carbonio doppiamente legati [1]. Ciò si

[1] Il Rimbach in un opuscolo sul potere rifrangente, inserito nel trattato "Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie — Dritte Attheilung, del Prof. Landolt (1898)" interpreta erroneamente il concetto del Gladstone, dicendo che l'esaltamento è determinato da quegli atomi di carbonio non saturi che si trovano legati più vicino al nucleo benzolico, e non da quelli che hanno impegnato tutte le valenze nel modo detto. Di questa inesattezza fece già parola il Prof. Nasini in una recensione al lavoro del Dott. Rimbach inserita negli "Atti del Reale Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti" tomo LIX, parte II, pag. 211 (1899-900). In questa critica dopo aver esposto il concetto primitivo del Gladstone e la propria interpretazione e quella dell'Eijkman ed osservato che fra l'alcool cinnamico che contiene un atomo speciale secondo Rimbach e la naftalina che ne contiene quattro, le eccedenze non stanno nel rapporto di uno a due e nemmeno di uno a quattro, così conclude: "Onde il meglio è dire, senza preoccuparsi dei singoli atomi, come dissi io, che cioè si ha aumento quando il nucleo benzolico si unisce direttamente per l'atomo di carbonio non saturo ad una catena laterale oleifinica, oppure ad un altro nucleo benzolico."

Intanto bisogna notare che non possono esistere gli atomi del Rimbach senza che vi siano quelli del Gladstone. Inoltre poichè l'unione del nucleo benzolico con una catena laterale non satura, e così pure la fusione con un altro o più anelli benzolici avviene per mezzo dell'atomo del Gladstone, è logico ammettere che sia quello che possiede otticamente un comportamento anomalo, comportamento e posizione di questi atomi che apparisce anche colle formole di struttura tanto a valenze centriche che a legami etilenici.

verifica in numerosi e svariati composti, come le catene cicliche qui considerate, il difenile, lo stilbene i composti propenil- ed allilbenzolici e così via. È l'ipotesi del Gladstone ([1]) che questi atomi portino esaltamento nella rifrazione, confermata dal Nasini ([2]) e dall' Eijkman ([3]). È bensì vero che non si può attribuire loro un valore fisso, che non esiste proporzionalità fra il numero di essi e l'aumento che producono, ma anche qualitativamente la regola non perde del suo valore, poichè le anomalie nei loro valori non cadono finora nel dominio delle nostre cognizioni.

Nel caso presente quando avviene l'addizione sia pure solo di due atomi di idrogeno, ed appunto in questo caso speciale, l'addizione avviene in modo da distruggere la condizione particolare di quegli atomi di carbonio e l'aumento sparisce.

Chè, se questi atomi di carbonio avessero un determinato valore, le formole centriche non avrebbero più ragione di esistere, potendosi benissimo adottare la formola del Kekulé, perchè è conosciuta la causa dell'aumento. Questa proporzionalità non esiste nemmeno per questi composti ciclici; ragione per cui mentre questa interpretazione rende conto dell'aumento che si verifica nei composti propenilbenzolici ed allilbenzolici, e serve a collegare insieme disparate sostanze che altrimenti rimarrebbero pure eccezioni, non distrugge il concetto della applicazione delle formole centriche ai nuclei fondamentali.

L'ipotesi del Gladstone è indipendente dalle valenze centriche. Qui vi è ragione di ammetterle in base alle considerazioni già fatte. Qualora la raccolta di dati di fatto numerosa e convincente ci rendesse ragione di questo ordine di fenomeni fin qui incerti, l'ipotesi delle valenze centriche cadrebbe da sola.

—

E per pigliare il caso del Rimbach, cioè della naftalina, si può osservare che fra essa, il fenantrene ed il pirene esiste nell'aumento ottico una proporzionalità che si accorda grossolanamente con gli atomi del Gladstone e non con quelli del Rimbach.

Infatti nella naftalina abbiamo 4 atomi speciali secondo Rimbach e due secondo Gladstone; nel fenantrene ed antracene 6 dei primi e quattro dei secondi; nel pirene 8 e 6; cioè nella proporzione, i primi di 2:3:4, i secondi 1:2:3. Ora gli aumenti di rifrazione di questi idrocarburi corrispondono più alla proporzionalità degli atomi del Gladstone, che non a quella degli atomi di Rimbach.

([1]) Proc. Roy. Soc. 1881, 327.

([2]) Rend. Acc. Lincei, vol. I, serie 4ª, gennaio 1885.

([3]) Recueil des travaux chimiques des Pays Bas. T. XII, p. 157, anno 1893.

Accennerò anche alla dispersione che, come si può vedere dalla tabella terza, manifesta nel passaggio dalla naftalina alla diidronaftalina una diminuzione più grande che non nei termini successivi di grado in grado, dove le differenze sono costanti.

Infine farò qualche considerazione sull'acenaftilene e l'acenaftene. In questi composti non è possibile ammettere la formola centrica, ma contengono però l'acenaftilene quattro, l'acenaftene due atomi del Gladstone. Però l'aumento dell'acenaftene, che contiene inoltre un legame etilenico in meno, è maggiore di quello dell'acenaftilene. Non vi è dunque proporzionalità negli atomi del Gladstone.

L'anomalia qui deve dipendere dal comportamento speciale del nucleo saldato alla naftalina in posizione " peri ". Degno di nota è, che rimanendo intatto in ambo i casi il nucleo naftalico, l'esaltamento del potere rifrangente si mantiene sempre, ed un po' superiore a quello della naftalina.

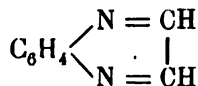
E questo, come conferma di quanto fu detto sopra, che l'aumento di rifrazione non prevedibile colle regole di Landolt e Brühl è dovuto agli atomi di carbonio impegnati per le quattro valenze ad altri atomi di carbonio con legame oleffinico.

Padova. Istituto di chimica generale della R. Università. Agosto 1900.

Nel gruppo della chinossalina;

I.ª Memoria di C. MANUELLI e M. GALLONI.

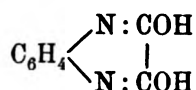
Per azione delle o. diammine aromatiche, sopra le sostanze contenenti il gruppo —CO — CO— oppure —CO — CH . Cl— Hinsberg [1] ottenne una serie di sostanze che possono riferirsi alla chinossalina, dallo stesso ottenuta per azione del gliossal sulla o. fenilendiammina

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N = CH\\ \quad\;\;\; |\\ N = CH\end{array}\right.$$

[1] Ber. XVI, 1531—XVII, 318—XVIII, 1228, 2870—XIX, 483—Ann. 237, 327—292, 245.

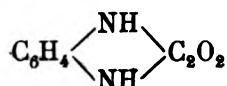
Dai lavori di Hinsberg appare evidente la natura terziaria degli atomi di azoto di questi composti, non essendo l'autore mai riescito a preparare derivati nitroso, acetilico o benzoilico dei suoi prodotti.

Con la sola metiltoluilchinossalina dice di aver ottenuto un derivato con acido nitroso, ma che nemmeno analizza ([1]). Presenta quindi interesse lo studio dei tautomeri imidici di questi composti, e quello dei loro derivati.

Per azione dell' acido assalico sulla fenilendiammina Hinsberg ottenne la diossichinossalina alla quale dà la formula

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N:COH \\ | \\ N:COH \end{matrix}\right.$$

con gli atomi di azoto terziari.

Nel 1874 Klusemann ([2]) per azione dell'etere ossalico sulla stessa o. fenilendiammina ottenne un prodotto che non riescì bene a purificarsi, ma che ritenne per

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\right\rangle C_2O_2$$

Nel 1896 R. Meyer ed A. Suliger per azione dell'etere ossalico su diverse diammine prepararono le corrispondenti ossamidi ([3]) e tra le altre la o. fenilenossamide; le proprietà dei due corpi corrispondono a quelle della diossichinossalina di Hinsberg colla quale sono evidentemente identici.

Per ottenerne il derivato acetilico della forma tautomera imidica, abbiamo fatto reagire l'acido ossalico sulla diacetil o. fenilendiammina, ma anzichè la diacetildiossichinossalina abbiamo ottenuto la monoacetildiossichinossalina.

La ortofenilendiammina ci siamo preparata per riduzione della

([1]) Ber. XIX, 483.
([2]) Ber. VII, 1261.
([3]) Ber. 28, 2947.

o. nitroanilina e la abbiamo acetilata con anidride acetica ottenendo così il diacetilderivato descritto da Bistrzycki ed Ulfers [1].

Acido ossalico e diacetil o. fenilendiammina.

Abbiamo riscaldato in palloncino munito di tubo a distillazione, 5 gr. di diacetilderivato con la quantità calcolata di acido ossalico deacquificato. La reazione incomincia verso 185° (temp. del bagno di lega), abbiamo mantenuta la temperatura tra 185-190° per mezz'ora cioè fino a che più nulla si sviluppava. Durante il riscaldamento distilla piccola quantità di liquido con reazione acida e che ha nettamente l'odore di acido acetico. Si sviluppa contemporaneamente dell'acido carbonico che abbiamo riconosciuto all'intorbidamento prodotto sull'acqua di barite.

Il prodotto della reazione è un liquido che per raffreddamento solidifica in una massa di colore bruno; sciolto nella minore quantità possibile di acqua bollente, cristallizza un primo prodotto in aghi bianchi, i quali dopo 3 cristallizzazioni si hanno in piccoli prismi pure bianchi fondenti a 184°.

Concentrando le acque madri dalle quali si separò il prodotto fondente a 184°, si ha una seconda cristallizzazione di aghetti bianchi sottilissimi che purificati dopo due cristallizzazioni sono puri e fondono a 174-175°.

Portando a piccolissimo volume le acque madri dalle quali si ha il secondo prodotto si ottiene per raffreddamento una terza sostanza cristallizzata pure in aghetti, che hanno grande tendenza a riunirsi tra di loro formando delle specie di piccole tavole. Purificato questo prodotto mantiene questa stessa tendenza nel modo di cristallizzare e fonde a 145°.

Monoacetilossichinossalina.

Il primo prodotto fondente a 184° è solubile in acqua alcool cloroformio ed acido acetico, pochissimo solubile in benzina ed etere.

Solubile a freddo nelle soluzioni di alcali acquose.

(1) Ber. 23, 1876.

I. G. 0,1410 di sostanza diedero 16,4 cc. di azoto a 18⁰ ed a 765,3 mm.

II. G. 0,1406 di sostanza diedero 16,6 cc. di azoto a 18⁰ ed a 765 mm.

III. G. 0,3544 di sostanza diedero G. 0,1200 di H_2O e Gr. 0,7620 di CO_2.

Per 100 parti si ha:

	I.	II.	III.	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3$
N	13,52	13,72	—	13,72
C	—	—	58,63	58,82
H	—	—	3,76	3,92

Metilbenzoimidoazolo.

Il secondo prodotto che fonde a 174-175⁰ è solubile in acqua, pochissimo solubile in alcool ed etere. Le soluzioni di soda e potassa lo sciolgono facilmente.

I. G. 0,0750 di sostanza diedero 14 cc. di azoto a 18⁰ ed a 751 mm.

II. G. 0,3068 di sostanza diedero G. 0,1812 di H_2O e G. 0,8158 di CO_2.

Per 100 parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_8H_8N_2$
N	21,30	—	21,06
C	—	72,51	72,72
H	—	6,25	6,06

Le proprietà della sostanza coincidono son quelle del metilbenzoimidazolo ottenuto da Ladenburg per azione dell'acido acetico sull'o.feuilendiammina e dall'Hinsberg per azione dell'acetaldeide sulla stessa diammina.

Monoacetil o. fenilendiammina.

Il terzo prodotto che fonde a 145° è molto più solubile nell'acqua dei precedenti, è pure solubile in alcool ed etere.

I. G. 0,0728 di sostanza diedero 11,6 cc. di azoto a 18° ed a 757 mm.

II. G. 0,1980 di sostanza diedero G. 0,1130 di H_2O e G. 0,4626 di CO_2.

Per 100 parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_8H_{10}ON_2$
N	18,30	—	18,66
C	—	63,83	64,00
H	—	6,34	6,60

Per dimostrare che realmente si tratta del monoacetilderivato della o. fenilendiammina l'abbiamo trasformato nel diacetilderivato, scaldando leggermente a b. m. con anidride acetica; eliminata nel vuoto l'eccesso di anidride, rimane un prodotto che cristallizza dall'acqua in ammassi di cristallini bianchi aghiformi fondenti a 186°. Le proprietà della sostanza corrispondono a quelle del diacetilderivato sopra descritto.

Variando le condizioni di esperienza si ottiene o quasi solo imidazolo o quasi sola monoacetildiossichinossalina. La reazione va nel 1° modo quando si scalda lentamente sino a 170-175° (temperatura del bagno lega) il miscuglio equimolecolare intimo di diacetil o. fenilendiammina e di acido ossalico deacquificato, e si mantiene a quella temperatura sino a cessata effervescenza.

Operando con 10 g. di diacetilderivato in circa mezz'ora la reazione è terminata. Con acqua si cristallizza l'imidazolo che si ha con un rendimento del 50 %. Concentrando le acque madri si ottiene piccola quantità di monoacetilfenilendiammina.

Si ottiene quasi esclusivamente la monoacetildiossichinossalina quando si riscalda 10 g. di diacetilfenilendiammina a 190° (temp. del bagno), ossia poco al di sopra del suo punto di fusione, e

si aggiunge a piccole dosi la quantità equimolecolare di acido ossalico anidro. La reazione avviene con una certa violenza. Continuando il riscaldamento, sempre verso 190°, la massa dapprima si fa densa e poi liquida, a questo punto la reazione è terminata; durante la reazione si sviluppano acido carbonico ed acetico. Per raffreddamento si ha una massa solida che si scioglie in acqua bollente dalla quale cristallizzano piccoli prismi bianchi fondenti a 184°. Concentrando le acque madri si ottengono piccole quantità di imidazolo e di monoacetilfenilendiammina; il rendimento è circa del 40 %.

Cloridrato della monoacetildiossichinossalina.

Sciolti 5 gr. di base in cloroformio anidro abbiamo fatto passare attraverso al liquido una corrente di acido cloridrico gassoso e secco; si ha subito un abbondante precipitato bianco cristallino che raccolto e lasciato all'aria fino a che non si sviluppa più acido cloridrico, seccato su acido solforico fonde a 176,5°.

Sciolti in acqua G. 0,3058 di sostanza corrispondono a 12,9 cc. di soluzione $N/_{10}$ di nitrato di argento.

Per cento si ha:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3 \cdot HCl$
Cl	14,63	14,75

Questo cloridrato è solubilissimo nell'acqua, nell'alcool; bollendone le soluzioni perde acido cloridrico, lo stesso avviene lasciandolo a lungo nel vuoto su potassa. Difatti una analisi fatta dopo 24 ore di vuoto ha mostrato che il prodotto conteneva solo più il 12,56 % di cloro dopo 36 ore 12,23.

Cloroplatinato della monoacetildiossichinossalina.

Abbiamo sciolto 5 gr. di cloridrato della base nella minor quantità possibile di alcool assoluto, nella soluzione fredda abbiamo fatto gorgogliare poche bolle di acido cloridrico secco, ed aggiunto la quantità calcolata di cloruro di platino sciolto in alcool assoluto. Con etere anidro si separa una sostanza oleosa, giallo-rossa

che dopo 12 ore abbiamo trovato cristallizzata in prismetti gialli brillanti che raccolti e lavati con miscuglio di alcool ed etere, fondono a 215°.

I. G. 0,2252 di sostanza hanno dato G. 0,0520 di platino metallico.

II. G. 0,1240 di sostanza corrispondono a 8,8 cc. di soluzione $N/_{10}$ di $AgNO_3$.

Per cento si ha:

	trovato		calcolato per $(C_{10}H_8N_2O_2HCl)^2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt.	23,09	—	23,82
Cl	—	25,63	26,04

Il prodotto non si può purificare per cristallizzazione perchè sciogliendolo a caldo nell' acqua e nell' alcool, che ne sono gli unici solventi si altera. Dall'alcool cristallizza un prodotto in aghi lunghi giallo chiari che fonde a 230°, e non contengono più 23 % di platino, ma ne contengono 28,3.

Composto con cloruro mercurico.

Sciolti G. 5 di base in acqua acida per acido cloridrico abbiamo aggiunto poco più della quantità calcolata di cloruro mercurico. Concentrando la soluzione per raffreddamento si depongono dei cristalli in forma di prismi allungati bianchi che fondono a 191-192°.

I. G. 0,5498 di sostanza scaldati con calce hanno dato G. 0,1609 di mercurio metallico. (Metodo Rose).

II. G. 0,4440 di sostanza (abbruciati con calce) diedero G. 0,1860 di AgCl.

Per cento si ha:

	trovato		calcolato per $(C_{10}H_8N_2O_2)_2HgCl_2$
	I.	II.	
Hg	29,26	—	29,45
Cl	—	10,38	10,45

La sostanza non è adunque un vero cloro mercuriato, ma un cloro mercuriato meno 2 mol. di acido cloridrico. Nella letteratura chimica sono descritti numerosi esempi di basi che direttamente si uniscono al cloruro mercurico in diverso rapporto.

Iodoetilato dalla monoacetildiossichinossalina.

Abbiamo riscaldato in tubo chiuso 2 gr. di base con un grande eccesso di ioduro di etile alla temperatura di 130^0 per 4 ore. Scaldando alla temperatura di 100^0 per 8 ore non si ebbe reazione.

Il contenuto del tubo chiuso, dopo eliminato l'eccesso di ioduro di etile, sciolto in alcool, e concentrando la soluzione alcoolica, si deposita per raffreddamento in aghi lunghi e sottili, colorati in rosso scuro, che fondono a 115^0. Sono questi insolubili in acqua, solubili in alcool ed in etere.

Non siamo riusciti ad avere cristalli bianchi ne ricristallizzando il prodotto, ne trattando con carbone animale. Trattata la soluzione alcoolica con acido solforoso si ha incolora ma non si riesce più ad ottenere i cristalli di iodoetilato. Questo prodotto non è molto stabile; alla luce perde facilmente iodio.

I. Gr. 0,0683 di sostanza diedero G. 0,0528 di AgI (dopo abbruciato con calce).

II. Gr. 0,1387 di sostanza diedero 7,2 cc. di azoto a 18^0 da 75,57 mm.

Per cento si ha:

	trovato		calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3(C_2H_5I)_2$
	I.	II.	
I.	48,46	—	49,24
N	—	5,96	5,42

Evidentemente il composto è un biodoetilato.

Con idrossilamina e fenildrazina, operando in condizione varie non siamo riusciti ad ottenere ne un ossima ne un fenilidrazone,

nè altri prodotti di condensazione. Parimenti risultato negativo ci diedero i tentativi per ottenere derivati con radicali acidi.

Nell'azione dell'acido nitroso abbiamo ottenuto bensì un nitroso composto, ma che non è affatto una nitroso acetildiossichinossalina, e qui ricorderemo che bollendo il cloridrato della sostanza questa si trasforma in altro prodotto, parimenti riscaldandone in soluzione alcoolica il cloroplatinato questo si altera e si ottiene un nuovo cloroplatinato contenente più cloro e più platino; fatti tutti che debbono probabilmente attribuirsi ad unica causa, e dello studio dei quali ci stiamo ora occupando.

La monoacetildiossichinossalina si scioglie bene nelle soluzioni alcaline anche fredde, e non da composti metallici insolubili, o poco solubili.

La formazione della monoacetildiossichinossalina nelle nostre condizioni di esperienza è chiarita dalla costante presenza di piccole quantità di monoacetilfenilendiammina; è questo il primo prodotto che si forma per azione di piccole quantità di acqua che si hanno per decomposizione dell'acido ossalico; per azione del calore la monoacetilfenilendiammina si trasforma nell'imidazolo, reagendo con l'acido ossalico dà l'acetilchinossalina alla quale possono spettare le due formole

$$C_6H_4\begin{cases} N\begin{cases} CO.CH_3 \\ CO \end{cases} \\ N = COH \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_6H_4\begin{cases} N\begin{cases} CO.CH_3 \\ CO \end{cases} \\ NH - CO \end{cases}$$

Noi diamo la preferenza alla prima formula, e perchè non ci è riescito di dimostrare la presenza del gruppo NH, e per analogia con gli altri derivati della chinossalina. L'ossidrile come gli ossidrili della diossichinossalina non dà derivati con radicali acidi.

La non reagibilità dell'ossigeno chetonico dovrà forse ricercarsi nella influenza del gruppo sostituente unito all'azoto. Continuando lo studio di questa sostanza, e di altre analoghe, che ci proponiamo di preparare, speriamo chiarire pure questo comportamento.

Roma. Istituto chimico della R. Università. Agosto 1900.

Sopra alcuni nitroderivati aromatici [1];

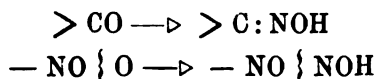
nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO.

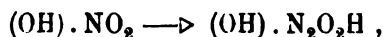
(*Giunta il 9 agosto 1900*)

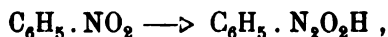
Alcuni anni or sono uno di noi ha dimostrato che l'idrossilammina può reagire col gruppo nitrico, in modo perfettamente analogo come col gruppo carbonilico, per dare composti nei quali un atomo di ossigeno del residuo

$$-NO_2$$

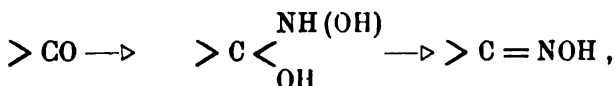
è rimpiazzato dal gruppo ossimmico:

$$>CO \longrightarrow >C:NOH$$
$$-NO\{O \longrightarrow -NO\{NOH$$

In tal modo partendo dagli eteri dell'acido nitrico si sono preparati i sali dell'acido nitroidrossilamminico

$$(OH).NO_2 \longrightarrow (OH).N_2O_2H\ ,$$

e dal nitrobenzolo venne ottenuto in modo perfettamente analogo il composto

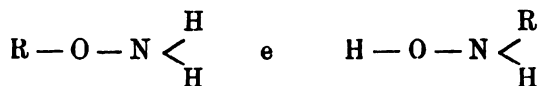
$$C_6H_5.NO_2 \longrightarrow C_6H_5.N_2O_2H\ ,$$

identico con la nitrosofenilidrossilammina che Bamberger ottenne per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina.

Nel caso dei composti carbonilici si ammette che la formazione dell'ossima sia preceduta da una addizione dell'idrossilammina

$$>CO \longrightarrow >C<\begin{matrix}NH(OH)\\OH\end{matrix} \longrightarrow >C=NOH\ ,$$

[1] Presentata alla R. Accad. dei Lincei prima del 2 luglio 1899 (Vol. VIII, 2° Sem.).

ed un processo analogo si può supporre che avvenga anche nella reazione fra idrossilammina ed il gruppo nitrico.

Allo scopo di raccogliere dei fatti i quali possano chiarire l'andamento di questa reazione abbiamo incominciato a studiare l'azione del residuo nitrico sopra le idrossilammine sostituite:

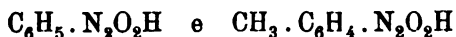
$$R-O-N{<}^{H}_{H} \quad \text{e} \quad H-O-N{<}^{R}_{H}$$

Dalle esperienze che finora abbiamo eseguite sembra risultare che le idrossilammine della prima forma non reagiscono, a parità di condizioni, col gruppo nitrico. Così, operado con nitrato di etile e benzilidrossilammina in presenza di etilato sodico, dopo qualche tempo, la maggior parte del nitrato è trasformato in nitrito e l'idrossilammina si riottiene in gran parte inalterata. Questa esperienza dimostrerebbe che è necessaria la presenza dell'ossidrile libero nell' idrossilammina, la quale in soluzione alcalina potrebbe reagire anche secondo la forma:

$$O=N{\overset{H}{\underset{H}{\lessgtr}}}-H \quad \text{oppure} \quad {}^{OH}_{OH}{>}N{\overset{H}{\underset{H}{\lessgtr}}}-H$$

Tali esperienze sono però ancora incomplete e le porteremo a termine quando i mezzi di questo laboratorio ce lo permetteranno.

In questi ultimi tempi noi abbiamo studiata l' azione dell'idrossilammina sopra un grande numero di nitrocomposti (finora derivati aromatici soltanto) allo scopo principalmente di stabilire in qual modo influisca la posizione dei radicali sostituenti e la loro natura sopra l'andamento della reazione. Nel mentre ci riserbiamo di comunicare per esteso a suo tempo la descrizione delle esperienze, fin d'ora possiamo dire che oltre alla natura ed alla posizione dei radicali sostituenti, anche il diverso carattere aromatico del residuo cui è unito il gruppo nitrico può modificare profondamente la natura dei prodotti che per mezzo di questa reazione si possono ottenere. Nel mentre infatti, operando in presenza di eti-

lato sodico, dal nitrobenzolo e dal p-nitrotoluolo p. es. si ottengono con tutta facilità i sali sodici dei composti

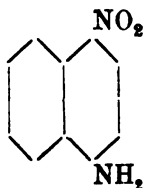
$$C_6H_5 . N_2O_2H \quad e \quad CH_3 . C_6H_4 . N_2O_2H$$

che possiedono i caratteri delle vere nitrosoidrossilammine, dalla p-nitronaftalina si ottiene una sostanza affatto diversa, pur avendo la stessa composizione dell'ossima che dovrebbe formarsi (nitroso-α-naftilidrossilammina). Operando sempre a parità di condizioni, dal liquido limpido e lievemente colorato in giallo bruno, per aggiunta di acqua, si separa una massa cristallina che viene purificata dal benzolo. In tal modo, come ultimo prodotto, in seguito a successive cristallizzazioni da questo solvente, si ottiene un composto che ha la composizione dell'ossima della nitronaftalina

$$C_{10}H_8N_2O_2$$

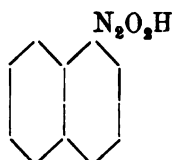
ma che possiede caratteri affatto diversi di quelli che sono comuni a questa classe di sostanze. Abbiamo detto che questa sostanza rappresenta il prodotto ultimo, giacchè un attento esame dei fatti ci ha condotto ad ammettere che esso probabilmente sia da considerarsi come un prodotto di trasformazione che subisce il composto primitivo, molto alterabile, in seguito ai trattamenti con benzolo bollente. La piccola quantità della sostanza ed i mezzi, limitatissimi di questo laboratorio non ci hanno ancora permesso di approfondire lo studio di questa trasformazione.

Il composto che in tal modo si ottiene si presenta in magnifici aghi gialli che fondono a 195° e per trattamento con alcali fornisce con tutta facilità 1-4-nitronaftolo. La sostanza è quindi senza dubbio la *1-4-nitronaftilammina.*

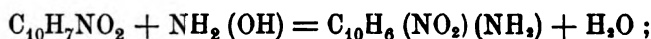
NO_2

NH_2

Il liquido alcalino primitivo, da cui per aggiunta di acqua venne

separato il composto, per trattamento con acidi dà una sostanza che probabilmente rappresenta la vera ossima

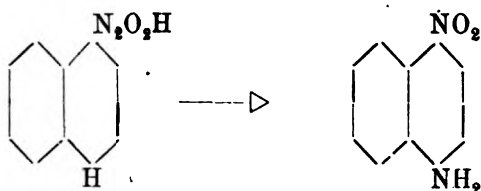
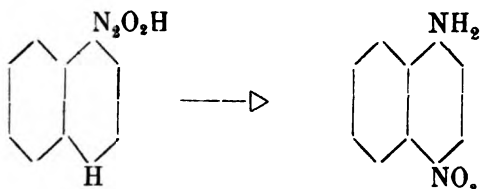
N_2O_2H

ma in causa della sua grande instabilità ancora non siamo riusciti ad isolarla allo stato di purezza.

La formazione della nitronaftilammina per azione dell'idrossilammina sopra la nitronaftilina condurrebbe quasi ad ammettere che la reazione si riducesse all'eliminazione di una molecola di acqua fra l'ossidrile ossimmico ed un idrogeno aromatico (da un prodotto di addizione intermedio ?) :

$$C_{10}H_7NO_2 + NH_2(OH) = C_{10}H_6(NO_2)(NH_2) + H_2O \;;$$

noi però riteniamo che la nitronaftilammina sia da considerarsi come un prodotto di trasformazione dell' ossima che senza dubbio si forma in una prima fase :

N_2O_2H … H ——▷ NO_2 … NH_2

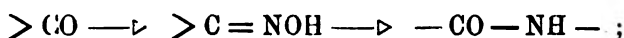
oppure

N_2O_2H … H ——▷ NH_2 … NO_2

Per decidere se la trasformazione avvenga secondo l'uno o l'altro di questi schemi sarà necessario partire da nitronaftaline sostituite.

Per quanto di indole molto diversa, tuttavia questa reazione

presenta una certa analogia con quella trasformazione che subiscono le chetossime, e che è nota col nome di trasformazione di Bekmann.

Le ossime infatti possono dare ammidi, isomere:

$$>CO \longrightarrow >C=NOH \longrightarrow -CO-NH- \; ;$$

dalla nitronaftalina invece, per azione dell'idrossilammina, si forma la nitronaftilammina:

$$-NO_2 \longrightarrow -NO(NOH \longrightarrow -NO_2NH_2-$$

Nel primo caso ricompare il carbonile chetonico primitivo e nel secondo si rigenera il residuo nitrico.

Approfittiamo di questa occasione per accennare ad un'altra reazione che nel corso di queste ricerche abbiamo potuto notare studiando alcuni omologhi del nitrobenzolo.

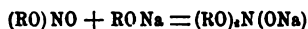
È noto che per azione dell'acido nitrico sopra gli omologhi del benzolo a catene laterali alifatiche, si ottengono nitrocomposti nei quali il residuo nitrico è situato nel nucleo aromatico e che per azione dell'acido nitroso queste catene rimangono inalterate.

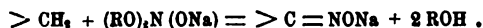
Noi abbiamo invece trovato che operando in soluzione alcalina l'andamento della reazione è molto diverso e che l'acido nitroso può reagire con tutta facilità sulle catene alifatiche lasciando intatto il rimanente del nucleo aromatico.

Così per esempio citeremo il p-nitrotoluolo

Per azione del nitrito d'amile in presenza di etilato sodico [1],

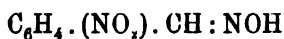
[1] È probabile che in una prima fase si formi un prodotto di addizione del nitrito con l'alcoolato (derivato dell'acido ortonitroso):

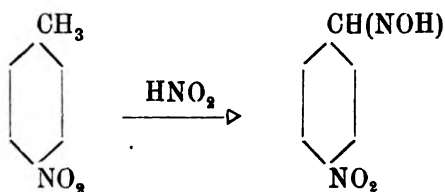
$$(RO)NO + RONa = (RO)_2N(ONa)$$

e che poi questo reagisca con il metilene per dare il sale dell'ossima:

$$>CH_2 + (RO)_2N(ONa) = >C=NONa + 2\,ROH \; .$$

questa sostanza fornisce con tutta facilità un composto

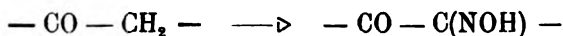
$$C_7H_6N_2O_3$$

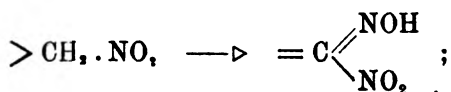
solubile negli alcali, che fonde a 133° e che per trattamento con acidi minerali diluiti fornisce p-nitrobenzaldeide: per ossidazione con acido cromico dà acido p-nitrobenzoico. La sostanza ottenuta è quindi *l'ossima della p-nitrobenzaldeide*

$$C_6H_4.(NO_2).CH:NOH$$

e la sua formazione si potrà rappresentare per mezzo dello schema:

$$C_6H_4(CH_3)(NO_2) \xrightarrow{HNO_2} C_6H_4(CH(NOH))(NO_2)$$

Questo fatto è senza dubbio da attribuirsi al residuo nitrico, la cui presenza impartisce una grande mobilità agli atomi di idrogeno del gruppo metilico.

Che i residui negativi, quali p. e. il carbonile, il carbossile etc. possano impartire al metile ed al metilene, nei composti alifatici, la proprietà di venir trasformati in isonitrosocomposti per azione dell'acido nitroso:

$$-CO-CH_2- \longrightarrow -CO-C(NOH)-$$

è noto da lungo tempo in seguito alle ricerche di V. Meyer, di L. Claisen e sopratutto di Adolfo von Baeyer. V. Meyer ha pure dimostrato che anche i nitroderivati alifatici, per azione dell'acido nitroso, dànno gli acidi nitrolici:

$$>CH_2.NO_2 \longrightarrow =C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} ;$$

In questo caso però il residuo dell' acido nitroso si porta allo

stesso atomo di carbonio cui è unito il gruppo nitrico. Le reazioni da noi studiate sono di indole affatto diversa, perchè il gruppo metilico è separato dal residuo nitrico dall'intero anello aromatico.

Palermo. Lab. di chim. farmaceutica, giugno 1899.

Sugli spettri di assorbimento degli acidi cloranilico bromanilico e dei loro sali alcalini;

nota del D.r CARLO FIORINI.

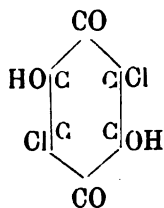
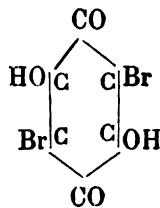
(*Giunta il 5 settembre 1900*)

La colorazione delle soluzioni di elettroliti secondo la teoria della dissociazione elettrolitica è una proprietà la quale dipende dalla somma del colore delle molecole non dissociate e degli ioni. Cosicchè se la molecola non dissociata o i suoi ioni fossero incolori, dall'intensità colorante si potrebbe apprezzare subito il grado di dissociazione. Però casi così netti si verificano assai raramente, cosicchè gli studi diretti a provare sperimentalmente la proporzionalità fra i due fenomeni, cioè intensità colorante e dissociazione, hanno dato risultati spesso incerti appunto per la partecipazione al colore della molecola non dissociata, della quale non è sempre possibile apprezzare il contributo portato alla colorazione della soluzione, come appare dagli studi di Knoblauch (1) Ostwald (2) Magnanini (3) Wagner (4) Carrara e Minozzi (5).

Ho creduto utile di portare un modesto contributo alla tanto dibattuta questione studiando gli spettri di assorbimento degli acidi cloranilico e bromanilico e dei loro sali alcalini in confronto con la conducibilità elettrica delle loro soluzioni.

Questi acidi hanno la costituzione seguente:

(1) Wied. Ann. Bd. XLIII, pag. 738, 1891.
(2) Zeitschr. f. physik. Chem., 9, p. 579, 1892.
(3) Gazz. chim. ital., Annate 1892, 1893, 1894, 1895, 1896.
(4) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, pag. 314, 1893.
(5) Gazz. chim. it., XXVII, II, 1897.

```
      CO                     CO
     /  \                   /  \
HO|C      C|Cl        HO|C      C|Br
  |        |            |        |
Cl|C      C|OH        Br|C      C|OH
     \  /                   \  /
      CO                     CO
```

Acido cloranilico — Acido bromanilico

e, secondo le misure di conducibilità fatte da C. Barth per incarico di Hantzsch ([1]) sull'acido cloranilico e sull'acido nitranilico, sarebbero degli acidi abbastanza forti, ma più il secondo che il primo. Oltre a ciò avrebbero la proprietà, interessante per lo studio che mi ero proposto, che le soluzioni degli acidi per neutralizzazione perdono l' intensità colorante in modo molto sensibile, pur mantenendo lo stesso colore. Questa scolorazione avviene tanto se si neutralizza con soda che con potassa, ma è più forte con l'acido cloranilico che con il bromanilico. Facendo delle misure con un semplice colorimetro ho potuto misurare che la diluizione alla quale bisogna portare la soluzione dell'acido perchè abbia la stessa intensità colorante del sale è la seguente:

Soluzioni contenenti gr. 0,0544 $^0/_0$ di acido cloranilico salificato hanno la stessa intensità colorante di una soluzione contenente gr. 0,0155 di acido puro cioè 2,5 volte maggiore del precedente.

Soluzioni contenenti gr. 0,0776 $^0/_0$ di acido bromanilico salificato hanno la stessa intensità colorante di soluzioni contenenti gr. 0,03104 di acido puro cioè 1,5 volte maggiore.

Gli acidi cloranilico e bromanilico furono da me preparati e mi assicurai con l'analisi della loro purezza.

Le misure quantitative dell'intensità colorante furono fatte con uno spettrofotometro di Hüfner-Albrecht il quale era stato graduato con una curva di più di 12 punti appartenenti alle righe più ben definite degli spettri dell'idrogeno, del sodio litio-talliorame-mercurio-zinco-stronzio.

Gli spettri di assorbimento degli acidi e dei loro sali non offrono alcuna stria caratteristica, ma un assorbimento in tutto lo spettro col massimo nel verde e nel violetto.

([1]) Berichte 25°, pag. 837.

Le regioni spettrali esaminate furono nel rosso fra $\lambda = 650$ e $\lambda = 613$, nel giallo fra $\lambda = 578$ e $\lambda = 567$, nel verde fra $\lambda = 516{,}8$ e $\lambda = 501{,}6$, nel violetto fra $\lambda = 474$ e $\lambda = 463$.

Come è noto nelle misure spettrofotometriche si misura ε cioè il coefficiente di estinzione o di affievolimento ottenuto per mezzo della rotazione di un nicol analizzatore.

Così se φ è l'angolo letto sul cerchio, I′ è l'intensità della luce residua, se quella entrata è eguale ad uno si ha la relazione seguente:

$$I' = \cos^2 \varphi$$
$$\log I' = 2 \log \cos \varphi$$
$$\varepsilon = - \log I'$$
$$\varepsilon = - 2 \log \cos \varphi$$

dalla quale si ricava il valore di ε.

Ho esaminato diverse soluzioni, ma non ho potuto misurare il coefficiente di estinzione di soluzioni più concentrate di 0,1088 % per la piccola solubilità della sostanza. *V* rappresenta il numero di litri in cui è sciolta la grammimolecola; ecco ora i valori di ε per le lunghezze d'onde esposte:

Acido cloranilico.

v	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
192	0,96452	2,2535	2,45806	2,65922
384	0,52198	1,31914	1,68984	1,10708
768	0,22602	0,60558	0,70094	0,47564
1536	—	—	0,17772	0,18152

Cloranilato potassico.

v	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
192	0,17594	0,59552	0,94238	0,62296
384	—	0,31022	0,38628	0,18740
768	—	—	0,15796	—
1536	—	—	—	—

Cloranilato sodico.

v	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474 - λ 463
192	0,17666	0,59596	0,94732	0,61980
384	—	0,30920	0,38900	0,18796
768	—	—	0,15762	—
1536	—	—	—	—

Acido bromanilico.

v	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474 - λ 463
192	0,96378	2,24010	2,45380	2,83162
384	0,51356	1,26996	1,69334	1,34080
768	0,21412	0,61398	0,95802	0,61442
1536	—	—	0,30990	0,18152

Bromanilato potassico.

v	λ 654—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
192	0,43242	1,79590	2,42864	1,67080
384	0,19152	0,72992	1,15444	0,76732
768	—	—	0,44108	0,30970
1536	—	—	—	—

Bromanilato sodico.

v	λ 654—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
192	0,43342	1,79788	2,44534	1,67080
384	0,19040	0,72886	1,14620	0,77120
768	—	—	0,44108	0,32048
1536	—	—	—	—

Come è noto dal coefficiente d'estinzione ε sopra esposto si ha il rapporto di assorbimento A quando si conosca la concentrazione C per mezzo della relazione $A = \frac{C}{\varepsilon}$ da cui volendo si può calcolare $C = A\varepsilon$, la concentrazione ignota quando si conosca il coefficiente di assorbimento ε e il rapporto di assorbimento.

Questo valore di A dovrebbe essere entro certi limiti indipendente della concentrazione e dipendente dalla lunghezza d'onda.

Ecco i valori che ho avuto per gli acidi.

A

Acido cloranilico.

C in 100 cc.	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
0,1088	0,001128	0,0004828	0,0004426	0,0004091
0,0544	0,001043	0,0004123	0,0003219	0,0005080
0,0272	0,001203	0,0004491	0,0003881	0,0004543
0,0136	—	—	0,0007652	0,0007492

Acido bromanilico.

C in 100 cc.	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
0,1088	0,001610	0,0006928	0,0006324	0,0005480
0,0544	0,001546	0,0005971	0,0004583	0,0005788
0,0272	0,001812	0,0006319	0,0004050	0,0006318
0,0136	—	—	0,0006258	0,001069

Bisogna però notare che le differenze maggiori si riscontrano nelle maggiori diluizioni e nelle regioni spettrali verde e violetta dove si ha una maggiore difficoltà nell'apprezzare il valore spettrofotometrico della luce assorbita da soluzioni così diluite.

Ho fatto anche misure di conducibilità elettrica di questi acidi e dei loro sali col solito metodo.

v è il numero di litri in cui è sciolta la grammomolecola.
μ_v la conducibilità molecolare e
α il grado di dissociazione.

v	Acido cloranilico		Cloranilato sodico		Cloranilato potass.	
	μ_v	α	μ_v	α	μ_v	α
192	369,09	0,525	175,05	0,863	215,49	0,877
384	432,43	0,573	186,22	0,918	222,16	0,920
768	479,82	0,636	192,56	0,950	233,70	0,951
1536	514,25	0,681	196,53	0,969	243,05	0,985
3072	544,24	0,721	202,69	—	245,71	—
6144	555,65	0,736	—	—	—	—
∞	754,09	—	202,69	—	245,71	—

v	Acido bromanilico		Bromanilato sodico		Bromanilato potass.	
	μ_v	α	μ_v	α	μ_v	α
192	493,54	0,566	217,28	0.679	254,3	0,722
384	547,59	0,628	248,46	0,776	285,0	0,807
768	600,05	0,688	284,46	0,889	311,2	0,883
1536	658,07	0,755	307,37	0,961	338,6	0,961
3072	712,71	0,818	319,83	—	352,15	—
6144	746,93	0,857	—	—	—	—
∞	871,23	—	319,83	—	352,15	—

Nel confronto fra i valori dei coefficienti di estinzione con il grado di dissociazione appare che alla piccola intensità colorante dei sali corrisponde un grado elevato di dissociazione, mentre per gli acidi si ha una forte intensità colorante che corrisponde ad un grado di dissociazione molto minore.

Per esempio nell'acido cloranilico per un aumento di 192 nella diluizione (valori di v) si ha un aumento nella dissociazione dell'8,3 per 100, a cui corrisponde una diminuzione nel coefficiente di estinzione del 41 % nella regione spettrale λ 578 — λ 567; invece il sale sodico nelle stesse condizioni, dove per la più progredita dissociazione l'aumento apportato dalla diluizione è solo del 6 %, la diminuzione del coefficiente di estinzione è del 48 %.

Sarebbe dunque la molecola non dissociata quella che porterebbe un maggior contributo di colorazione, mentre gli ioni sono colorati in grado molto minore, e infatti mentre nell'acido cloranilico abbiamo dissociato circa il 52 %, il sale sodico è dissociato all'86 % l'intensità colorante, come si disse precedentemente; è più che doppia nell'acido in confronto al sale.

Però non conoscendosi il contributo di colorazione portato dagli ioni non è possibile calcolare quantitativamente il rapporto fra i due elementi colorati delle soluzioni.

Fra le ipotesi possibili sulla colorazione propria del sale si potrebbe fare quella di supporre che si dovesse ancora alla molecola non dissociata dell'acido il quale potrebbe essersi formato per parziale idrolisi del sale stesso. Io credo però che questa ipotesi sia poco attendibile perchè gli acidi cloranilico e bromanilico sono acidi energici e inoltre gli aumenti nelle conducibilità molecolari dei sali dovrebbero essere molto più elevate.

Chiudo il presente lavoro col ringraziare sentitamente il prof. Nasini, nel cui laboratorio ho eseguito le ricerche e il D.r Carrara per i consigli e gli aiuti dei quali mi fu largo.

Padova. Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Contributo all' analisi quantitativa delle acque litinifere; Confronto del metodo spettroscopico cogli altri più usati;

nota del dott. G. RANZOLI [1].

(Giunta il 5 settembre 1900)

È noto come la determinazione quantitativa esatta del litio nelle acque minerali presenti delle grandi difficoltà sia per la quantità piccola in cui la litina generalmente si trova, sia per la presenza di notevoli quantità di sali alcalini, di calcio e di magnesio, coi quali ultimi il litio presenta alcune reazioni analoghe.

D' altra parte la determinazione della litina è assai importante per il fatto che il contenuto in sali di litio impartisce all' acqua preziose qualità terapeutiche; è quindi interessante tanto dal punto di vista scientifico che terapeutico vedere quali sieno i metodi più raccomandabili per la determinazione dell'importante elemento.

I metodi ponderali che generalmente si usano per la determinazione del litio nelle acque sono tutti affetti da cause d' errore principalmente dipendenti da un lato, dalla difficoltà di separare completamente il magnesio dal litio e dall' altro dalle perdite generate dai necessari innumerevoli lavaggi. Queste cause d'errore si accentuano in quei casi in cui la proporzione del litio è minima in confronto a quella degli altri elementi.

Come è noto i principali metodi di determinazione per pesata del litio nelle acque, sono i seguenti:

[2]) Metodo di Fresenius-Mayer: il litio viene separato facendo l'estratto etereo-alcoolico del cloruro e precipitandolo poi sotto forma di fosfato.

[3]) Metodo Fresenius: questo metodo è applicabile nel caso in cui il litio si trovi misto a grandi quantità di cloruri di potassio e sodio, ma non di calcio e magnesio; il metodo si fonda sulla

(1) Estratto dalla tesi di laurea in Chimica e Farmacia.

(2) Fresenius: Traité d' analyse chimique quant., p. 752 — Mayer: Ann. der Chem. und Pharm. XCVIII; 195.

(3) Fresenius: Zeitsch. für Analyt. Chemie, 22; 82.

maggior solubilità in acido cloridrico del cloruro di litio in confronto alla solubilità degli altri cloruri alcalini.

[1]) Metodo Classen: il metodo è molto analogo a quello di Fresenius, senonchè il litio viene determinato sotto forma di solfato.

[2]) Metodo Rose: in questo metodo il litio viene separato allo stato di cloruro o di nitrato col miscuglio etereo-alcoolico.

[3]) Metodo Carnot: questo metodo si fonda sulla differente solubilità del fluoruro di litio in confronto a quella degli altri fluoruri alcalini; il fluoruro di litio separato si trasforma poi in solfato.

[4]) Metodo Rammelsberg: il litio viene pesato direttamente come cloruro.

[5]) Metodo Gooch: si fonda sulla solubilità del cloruro di litio in alcool amilico anidro di fronte alla insolubilità degli altri cloruri alcalini.

[6]) Metodo Bunsen: Si precipita prima il potassio sotto forma di cloroplatinato, poi nel miscuglio pesato di cloruro di sodio e di litio si dosa il cloro.

Questi sono i principali metodi per pesata coi quali si usa determinare il litio; tutti, come ho già avuto occasione di dire, sono affetti più o meno da cause d'errore, come lo dimostreranno anche in seguito le mie esperienze.

Un metodo invece che, opportunamente modificato, può assai bene servire alla determinazione quantitativa del litio nelle acque, è il metodo spettroscopico. I primi tentativi di determinazione del litio col metodo spettroscopico sono dovuti al Truchot ([7]); i tentativi del Truchot se non furono suscettibili di immediata applicazione hanno però sempre un valore perchè primi diedero l'idea della determinazione spettroscopica. Nel 1875 il Ballmann, raccogliendo l'idea del Truchot propose un metodo di determinazione il quale fu fecondo di utili risultati ([8]).

([1]) Classen: Trattato d'analisi quantitativa.
([2]) Rose: Traité d'analyse chim. quantit., vol. II, p. 19.
([3]) Carnot: Bulletin de la Société chim. de Paris, serie 3a, p. 28.
([4]) Rammelsberg: Zeitsch. für anal. Chem., vol. 26, p. 355, 1887.
([5]) Gooch: Zeitsch. für anal. Chem., vol. 26, p. 354, 1887.
([6]) Bunsen: Zeitsch. für anal. Chem., vol. 26, p. 355, 1887.
([7]) Truchot: Comptes rendus, vol. 78. Anno 1874.
([8]) Ballmann: Jahresb. der Chem. 1875.

Ecco il principio del metodo: si diluisce una soluzione qualsiasi di cloruro di litio a poco a poco con quantità note di acqua fino a che, osservando allo spettroscopio, la riga "Li [α]" sparisce. Teoricamente questo limite dovrebbe rimanere costante per la medesima quantità di cloruro di litio sciolto nella stessa quantità d'acqua; praticamente invece esso oscilla, quantunque in limiti molto ristretti. Una volta ottenuta questa soluzione limite nella quale la riga "Li [α]" sparisce per una determinata quantità di cloruro di litio, si può dosare il litio in un'altra soluzione di contenuto qualsiasi. La determinazione si riduce quasi ad una titolazione nella quale la soluzione limite dà i termini noti di paragone, mentre lo sparire della riga "Li [α]" serve come limite della reazione. Supponiamo per es. (prendo i dati del Ballmann stesso) che dalla soluzione limite fatta risulti che gr. 0,001 di LiCl richieda cc. 3345 di soluzione per non dar più la riga allo spettroscopio, allora potremo subito dire che se si diluisce una soluzione qualsiasi di LiCl fino allo sparire della riga "Li [α]", in ogni 3345 cc. di essa è contenuto gr. 0,001 di cloruro di litio. Il calcolo risulta allora semplicissimo: supponiamo che 80 cc. di una soluzione a contenuto ignoto debbano esser diluiti a 10875 cc. perchè la riga sparisca; diremo allora

$$10875 : x = 3345 : 0{,}001$$

e $x = \dfrac{10875 \times 0{,}001}{3345} =$ gr. 0,0032 in 80 cc. di soluz. incognita.

Come si vede il metodo è semplicissimo, soltanto abbisogna di alcune precauzioni cui accennerò in seguito.

I professori Tassinari e Marchetti primi usufruirono della reazione del litio alla fiamma nell'analisi dell'acqua minerale di Uliveto, da loro eseguita nell'anno 1879. Essi immaginarono un ingegnoso metodo, diverso da quello del Ballmann, che nelle mani del principe degli analisti italiani dette resultati ottimi.

Il Bell [1] propose più tardi un metodo del tutto analogo a quello del Ballmann per la determinazione spettroscopica del litio. Il Föhr [2] ammette l'esattezza del metodo Ballmann, senonchè,

[1] Bell: Chem. Centr. blatt, vol. 16, p. 659, 1885.

[2] Föhr: Zeitsch. für anal. chem., vol. 26, p. 79, 1887.

invece di prendere come soluzione limite quella per cui la riga Li [α] sparisce, prende una soluzione al momento in cui comincia a rendere visibile la riga stessa. Il calcolo anche qui è semplicissimo come vedremo.

I metodi Ballmann e Föhr sono senza dubbio ottimi per esattezza e rapidità, ma diventano assai meno sensibili quando assieme a quelli del litio si trovino sali di sodio e di calcio. In queste condizioni la reazione del litio risulta indebolita per l'acqua minerale, mentre ciò non avviene per la soluzione di confronto. I professori signori Nasini ed Anderlini (¹) introdussero nel metodo Ballmann-Föhr una modificazione che rende il metodo stesso suscettibile di grande esattezza ed assai bene applicabile all'analisi delle acque. La modificazione consiste nel preparare una soluzione di confronto che oltre a cloruro di litio, contenga anche cloruro di sodio, di calcio e di potassio nelle proporzioni in cui si trovano nell'acqua minerale. In tal modo l'acqua minerale e la soluzione di confronto si trovano nelle identiche condizioni. Questa modificazione, utilmente sperimentata dai professori Nasini ed Anderlini nell'analisi delle acque di Abano e di Salsomaggiore, rende il metodo veramente esattissimo, come vedremo.

Ho già accennato come sieno necessarie nella pratica del metodo Ballmann-Föhr alcune precauzioni che sono prescritte dal Ballmann stesso; di queste parlerò ora un po' dettagliatamente perchè esse sono assolutamente indispensabili per l'esattezza dei risultati.

Anzitutto la lampada Bunsen deve essere posta dinanzi alla fessura dell'apparecchio spettraie in modo da ricoprirla col mezzo della fiamma ed in questa posizione deve essere fissata; la fessura non deve essere troppo stretta e va tenuta sempre costante per tutta la durata dell'esperienza. Si fissa pure il sostegno che deve portare il filo di platino in modo che la sua altezza corrisponda alle condizioni migliori per l'esperienza. Il filo di platino è utile sia foggiato a spirale e si prepara nel seguente modo: si gira il filo (di media grossezza) per un'estremità intorno ad una vite del diametro da 2 a 2,5 mm., mentre l'altra estremità è fissata ad un bastoncino di vetro. La spirale così ottenuta, egualmente

(¹) Nasini e Anderlini: Gazz. chim. it., vol. 24, parte I, 1894 e vol. 30, parte I, 1900.

larga in tutte le sue parti, viene schiacciata in direzione del suo asse e rappresenta così un piccolo cilindro vuoto; siccome col continuato arroventamento la spirale si allunga, così prima di usarla si deve misurare esattamente la sua lunghezza che deve rimanere costante.

È consigliabile una spirale di sei anse circa; la spirale, dopo essere stata immersa nel liquido, va avvicinata con ogni cautela alla fiamma in modo da evaporar l'acqua quasi completamente. È consigliabile inoltre di non diluire mai tutto l'intiero saggio primitivo, poichè già per un piccolo contenuto in litio si dovrebbe condurre la diluizione a parecchi litri e la necessaria agitazione dopo ogni diluizione sarebbe ben presto resa impossibile. Con queste precauzioni il metodo Ballmann-Föhr è veramente ottimo.

Espongo ora le mie esperienze che hanno per iscopo di confrontare tra loro i metodi ponderali più usati col metodo spettroscopico e di mostrare come quest'ultimo, colla modificazione dei professori Nasini e Anderlini, sia di gran lunga superiore agli altri tutti.

Premetto anzitutto che nelle mie esperienze ho adoperato del cloruro di litio da me purificato per ripetute estrazioni con alcool ed etere; esso era completamente privo di altri sali alcalini, di sali di calcio, magnesio ecc., e risultava anche purissimo dal contenuto in cloro ed in litio da me determinato quantitativamente.

Io preparai un'acqua minerale artificiale contenente cloruro di sodio, di potassio, di calcio, di magnesio e di litio presso a poco nelle stesse proporzioni dell'acqua minerale di Salsomaggiore, secondo l'ultima analisi dei professori Nasini ed Anderlini, e su quest'acqua eseguii le mie esperienze. Eccone la composizione:

In 1000 cc. di soluzione:

$NaCl$	gr.	100,0000
$CaCl_2$	„	10,0000
$MgCl_2$	„	5,0000
KCl	„	5,0000
$LiCl$	feci variare il contenuto per espe-	

rimentare la sensibilità del metodo.

Ho seguito nell'analisi i metodi ponderali più usati fra quelli che ho esposto in principio e poi naturalmente il metodo spettroscopico. Espongo brevemente i risultati dei metodi ponderali, nei

quali mi attenni sempre scrupolosamente alle norme prescritte; mi estenderò invece un po' di più sul metodo spettroscopico.

Metodo del Mayer

Determinazione del litio sotto forma di fosfato.

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,4905	0,47576	96,59	3,41	3,053
II	0,2452	0,2355	96,04	3,96	
III	0,5200	0,5026	96,60	3,40	
IV	0,5200	0,5078	97,65	2,35	

Metodo del Carnot

Determinazione del litio sottò forma di solfato.

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,5200	0,4780	91,90	8,10	7,925
II	0,5200	0,4797	92,25	7,75	

Metodo del Gooch

Determinazione del litio sotto forma di solfato.

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,5200	0,4907	94,36	5,64	5,045
II	0,5200	0,4969	95,55	4,45	

Metodo del Föhr

Incominciai col preparare una soluzione di confronto contenente gr. 0,0648 di LiCl in 500 cc. Di questi ne prelevai 50 e li portai a 2000 cc.; quest'ultima soluzione conteneva quindi gr. 0,00000324 di LiCl per ogni cc.

Dell'acqua minerale solita prelevai 100 cc. che portai poi a 500 cc.; presi di questi 50 cc. e li diluii a 2000. Ogni cc. di questa soluzione conteneva quindi gr. 0,0000027 di cloruro di litio.

Misi la soluzione di confronto in una buretta e la feci gocciolare a poco a poco in un bicchiere contenente 50 cc. di acqua distillata fino a che (seguendo in tutto e per tutto le norme dettate dal Ballmann) mi s'incominciò ad accennare allo spettroscopio la riga „Li[α]„. Notai il numero di cc. caduti dalla bu-

retta nei 50 cc. d'acqua e poi ripetei la stessa operazione con l'acqua minerale, ottenni i seguenti risultati:

in 50 cc. d'acqua distillata bisogna far cadere 18,5 cc. della *soluzione di confronto* per aver traccie della riga " Li [α] ".

in 50 cc. d'acqua distillata bisogna far cadere 25,3 cc. *dell'acqua minerale* per aver traccie ecc.

Dopo quest'operazione semplicissima si procede al calcolo:

Soluzione di confronto: si trova che in $50 + 18,5 = 68,5$ cc. sono contenuti $18,5 \times 0,00000324 = 0,00005994$ gr. di cloruro di litio.

in 1 cc. della soluzione del bicchiere son contenuti

gr. $0,00005994 : 68,5 = 0,000000875$ gr. di LiCl.

Acqua minerale: in ogni cc. della soluzione del bicchiere ($50 + 25,3 = 75,3$ cc.) dev'essere contenuta la stessa quantità di LiCl che in ognuno dei 68,5 della soluzione di confronto, cioè gr. 0,000000875; infatti perchè le due soluzioni dieno la stessa reazione allo spettroscopio è necessario che contengano in volumi eguali la stessa quantità di LiCl; quindi

gr. 0,000000875 in 1 cc.

gr. $0,000000875 \times 75,3 = 0,000065887 =$ gr. di LiCl contenuti nei 25,3 cc. dell'acqua miner.

gr. $0,000065887 : 25,3 = 0,0000026039 =$ gr. di LiCl contenuti in 1 cc. di acqua minerale diluita a 2000.

gr. $0,0000026039 \times 2000 = 0,0052078 =$ gr. LiCl contenuti nei 2000 cc.

gr. $0,0052078 \times 100 = \mathit{0,52078} =$ gr. LiCl contenuti nel litro primitivo d'acqua minerale.

Infatti come abbiamo visto l'acqua minerale era stata diluita 100 volte. Quindi:

LiCl contenuto	LiCl trovato
gr. 0,540	gr. 0,52078

Con questo metodo feci parecchie analisi di cui riassumo qui i risultati:

Metodo Föhr

Determinazione spettroscopica del litio sotto forma di cloruro.

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,5400	0,52078	96,45	3,55	
II	0,5400	0,51688	95,71	4,29	4,153
III	0,5400	0,5151	95,38	4,62	

Come si vede anche con questo metodo si fanno degli errori, ed è necessaria la modificazione Nasini-Anderlini per avere buoni risultati. Ho eseguito quindi alcune analisi col metodo Föhr modificato: le modalità ed il calcolo sono identiche al metodo originale. Senonchè ho preparato una soluzione di confronto la quale oltre il cloruro di litio conteneva anche cloruro di sodio, di calcio e di potassio in quantità tale da corrispondere alla dose di questi medesimi cloruri nell'acqua minerale. In tal modo la soluzione di confronto e l'acqua minerale si trovano, rispetto alla reazione alla fiamma, nelle identiche condizioni come ho già avuto occasione di dire. Si vede subito dal risultato delle analisi che espongo quanto sia opportuna tale modificazione.

Metodo Föhr modificato da Nasini e Anderlini

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,5400	0,53612	99,28	0,72	
II	0,5400	0,53914	99,83	0,17	0,365
(1) III	0,2700	0,2708	100,29	0,29	
(1) IV	0,189	0,18953	100,28	0,28	

Le conclusioni che si possono trarre dai risultati delle mie esperienze appaiono molto chiare, specialmente se si osserva la

(1) Queste due ultime soluzioni vennero preparate da altri in laboratorio in modo che a me era rimasta incognita prima dell'analisi la quantità di cloruro di litio aggiunta.

tabella seguente in cui sono raccolti gli errori medi di cui sono suscettibili i diversi metodi.

Metodo	Errore medio %
Mayer	3,053
Carnot	7,925
Gooch	5,045
Föhr	4,153
Föhr modificato	0,365

Da essa appare come la modificazione proposta dai professori Nasini ed Anderlini al metodo di Föhr abbia, si può dire, risolta la difficile questione della determinazione quantitativa del litio nelle acque molto mineralizzate. Il metodo richiede delle cure assai scrupolose, ma ha i grandi vantaggi di essere esatto, rapido ed economico, ciò che non può dirsi dei metodi per pesata.

Prima di chiudere questa nota ringrazio vivamente il prof. Nasini nel cui Istituto furono eseguite queste ricerche, ed il Dottor Carrara che mi fu prodigo sempre di consiglio ed aiuto.

Padova. Istituto di chimica generale della R. Università. Agosto 1900.

Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi;

nota 2ª di G. BRUNI e F. GORNI.

(*Giunta il 6 settembre 1900*).

Esponiamo in questa Nota il seguito nelle nostre ricerche intorno alla formazione di soluzioni solide fra composti organici di analoga costituzione. Abbiamo con esse cercato di estendere le nostre cognizioni intorno al comportamento di questi corpi, sia per confermare le regole già trovate con altri esempi, sia per vedere fino a quali limiti possa estendersi la loro validità. Queste ricerche non sono ancora completate, ma diamo qui i risultati finora ottenuti.

I. Abbiamo voluto verificare se le relazioni di isomorfismo che si hanno fra stilbene e dibenzile, si verifichino anche fra i loro omologhi: come tali abbiamo scelto il p.p.dimetilstilbene ed il p.p.dimetildibenzile.

Il p.p.-dimetildibenzile fu preparato col metodo recentemente indicato da Moritz e Wolffenstein (¹), cioè facendo bollire per alcune ore p.xilolo con una soluzione acquosa di persolfato potassico. Noi abbiamo anzi avuto rendimenti migliori di quelli indicati dai suaccennati autori, avendo avuto circa il 35 % del teorico in dibenzile, e solamente traccie di aldeide toluica. Il p.p.dimetildibenzile cristallizzato dall'alcool fondeva a 82°.

Il p.p.dimetilstilbene ci fu favorito dal prof. dott. Karl Elbs (²) che pel primo lo preparò. Fondeva a 177°.

Come era a prevedersi, sciogliendo quest'ultimo prodotto che fonde più alto nel primo, si ha un innalzamento del punto di congelamento.

Concentrazione	Inalzamento termometrico
0,213	0°,05
0,609	0 ,15
1,494	0 ,26
2,794	0 ,42
5,198	0 ,52

L'isomorfismo esistente fra stilbene e dibenzile si ritrova, quindi, anche fra i loro omologhi. Estenderemo presto queste ricerche ad altri omologhi di questi corpi ed altresì a quelli dell'azobenzolo.

È pure nostra intenzione di verificare la formazione di soluzione solida fra i composti a triplo legame, ed i corrispondenti a legame semplice e doppio. Essa oltrechè probabile a priori è resa ancora più certa dalle recenti osservazioni di G. Boeris (³), il quale trovò che il tolano è affatto isomorfo collo stilbene e col dibenzile.

(¹) Berichte, XXXII, 2532.

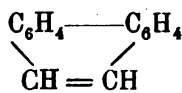
(²) All'illustre professore di Giessen, che con estrema gentilezza pose a mia disposizione questo ed altri preziosi prodotti sui quali mi riservo di sperimentare in seguito, esprimo i sensi della mia più viva riconoscenza.

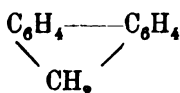
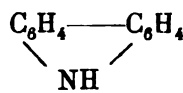
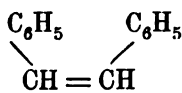
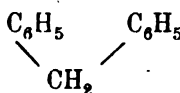
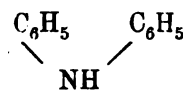
G. Bruni.

(³) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1900, 1° sem.

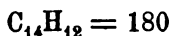
II. Dalle ricerche di varî autori e specialmente di Garelli è noto che due composti ciclici i quali differiscano fra loro per la sostituzione, *nella catena chiusa* di un gruppo $>CH_2$ od $>NH$ ad un gruppo $\begin{matrix}\diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH\end{matrix}$, formano fra loro soluzione solida. Così il benzolo fa soluzione solida col ciclopentadiene e col pirrolo; la naftalina coll'indene e coll'indolo; il fenantrene col fluorene e col carbazolo. Avendo noi provato nei nostri lavori precedenti ([1]) che molte delle regole di Garelli possono estendersi ai composti a catena aperta, era interessante il vedere se le sostituzioni sopraindicate operate *in una catena aperta* lasciassero sussistere quelle analogie di configurazione che permettono a due corpi di cristallizzare assieme.

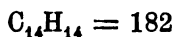
Abbiamo perciò esaminato il comportamento crioscopico dello stilbene nel difenilmetano e della difenilammina. Le relazioni che esistono fra questi tre corpi si possono assai bene paragonare con quelli fra fenantrene, fluorene e carbazolo.

$$\begin{matrix} C_6H_4 - C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH = CH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4 - C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4 - C_6H_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{matrix}$$

fenantrene — fluorene — carbazolo

$$\begin{matrix} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH = CH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{matrix}$$

stilbene — difenilmetano — difenilammina

Però mentre i corpi della prima serie cristallizzano assieme in misura tale da farli ritenere isomorfi, quelli della seconda serie presentano — sciolti gli uni negli altri — un comportamento normale indicante che la capacità a cristallizzare assieme è affatto scomparsa. Così fin dall' anno scorso noi abbiamo provato (l. c.) che difenilmetano e difenilammina non formano fra loro soluzione solida. Anche lo stilbene sciolto in questi due solventi è affatto normale, come dimostrano le misure seguenti:

([1]) Ibidem, 1899, 1° sem., 454, 570.

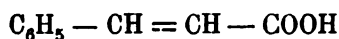
Concentrazione	Abbassam. termometrico	Peso molecolare
	$C_{14}H_{12} = 180$	
	Solvente: *Difenilmetano* — K = 66	
0,738	0°,285	171
1,707	0 ,64	176
2,809	1 ,05	177
	Solvente: *Difenilammina* — K = 88	
1,287	0°,64	172
3,319	1 ,575	181
5,451	2 ,51	186

Anche il dibenzile sciolto in difenilmetano ha comportamento affatto normale:

$$C_{14}H_{14} = 182$$

1,367	0°,505	179
2,855	1 ,395	182
6,352	2 ,295	183

Si deve però notare che allorchè si abbia un aggruppamento $\begin{matrix} R - CH \\ \| \\ R_1 - CH \end{matrix}$ in una catena aperta sono, come è notissimo, possibili due configurazioni: la maleinoide e la fumaroide. Noi abbiamo già dimostrato (l. c.) che dei due isomeri è il fumarico quello che ha analogie di configurazione col corrispondente composto a legame semplice ed è con esso isomorfo. In base a questo si potè anzi dedurre che allo stilbene, secondo le ricerche nostre e di Garelli e Calzolari [1], spetta la forma fumaroide. Per definire la questione che ci eravamo posta era quindi necessario di esaminare un caso nel quale si avessero entrambi gli isomeri, e vedere se nessuno dei due possa formare soluzione solida col composto con-

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1899, 1° sem., 579.

tenente il gruppo $>CH_2$. Come corpi i quali presentino queste relazioni, noi abbiamo scelti gli acidi cinnamico ed allocinnamico, e l'acido fenilacetico:

$$C_6H_5 - CH = CH - COOH$$
$$C_6H_5 - CH_2 - COOH.$$

Dei primi due noi abbiamo già provato (l. c.) che l'acido cinnamico comune cristallizza assieme col corrispondente composto saturo — acido fenilpropionico — e gli compete quindi la forma fumaroide; che l'acido allocinnamico invece è nel fenilpropionico affatto normale e possiede quindi la configurazione malenoide.

Nell'acido fenilacetico essi hanno però entrambi comportamento normale. Anche qui dunque (qualunque sia la configurazione nello spazio) la capacità di formare soluzione solida è al tutto scomparsa.

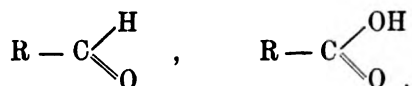
Siccome dell'acido fenilacetico non era nota la depressione molecolare fu determinata approssimativamente con alcune sostanze normali e trovata: K = 90.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molec.
	Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$		
0,644	0°,395	94	147
1,333	0 ,805	93	149
2,220	1 ,30	90	154
	Acido benzoico: $C_7H_6O_2 = 122$		
0,823	0°,63	93	118
2,084	1 ,515	89	122
3,874	2 ,70	87	120
	Acido salicilico: $C_7H_6O_3 = 138$		
0,761	0°,485	88	141
1,687	1 ,105	90	138
3,124	1 ,945	86	145

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molec.
	Acido cinnamico: $C_7H_8O_2 = 148$		
0,844	0°,51	89	149
1,697	1 ,02	89	150
2,955	1 ,74	87	153
	Acido allocinnamico: $C_9H_8O_2 = 148$		
0,909	0°,555	90	147
2,030	1 ,23	90	149
3,267	1 ,94	88	152

III. È noto dalle ricerche di Garelli che, allorchè due composti differiscono fra loro per la sostituzione di un ossidrile ad un atomo d'idrogeno, essi formano soluzione solida. Garelli provò questo anzitutto con numerosi esempî per quei corpi nei quali l'ossidrile è attaccato ad un atomo di carbonio facente parte di un nucleo chiuso. In seguito però alle ricerche di uno di noi sulle soluzioni solide fra composti a catena aperta, Garelli e Calzolari [1] provarono che anche quando l'ossidrile sia sostituito in una catena aperta, i due corpi possono cristallizzare assieme. Così l'acido acetico e l'acido glicolico.

Fra le coppie di corpi che differiscono fra loro per un ossidrile legato ad un atomo di carbonio non facente parte di una catena chiusa, sono delle più interessanti quelle formate da un aldeide col rispettivo acido carbossilico:

$$R - C\begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{smallmatrix} \quad , \qquad R - C\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{smallmatrix} \; .$$

Abbiamo quindi voluto sperimentare se anche in questo caso si abbia formazione di soluzione solida. E dalle nostre esperienze sembra che ciò realmente accada. Noi abbiamo usato come solvente l'aldeide p.nitrobenzoica (p. fus. 58°) sciogliendovi il corrispondente acido p.nitrobenzoico (p. fus. 141°). Non essendo nota

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1899, 2° sem.

la depressione molecolare, abbiamo dovuto determinarla approssimativamente sciogliendovi alcune sostanze presumibilmente normali.

Concentrazione	Abbass. termometr.	Depress. molec.	Peso molec.
	Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$		
0,817	0°,365	69	157
2,168	1 ,005	71	151
	Acido benzoico: $C_7H_6O_2 = 122$		
0,756	0°,425	69	125
1,606	0 ,88	67	127
3,286	1 ,76	65	131
	Acido cinnamico: $C_9H_8O_2 = 148$		
1,869	0°,895	71	146
	Acido p.nitrobenzoico: $C_7H_7O_4N = 167$		
0,735	0°,25	57	206
1,689	0 ,605	60	195
3,001	1 ,12	62	188

Mentre gli acidi benzoico e cinnamico sono normali, l'acido nitrobenzoico presenta quindi una anomalia notevolissima e che non potrebbe ascriversi ad altro che a formazione di soluzione solida. Prima di trarre conclusioni definitive saranno però necessarie ulteriori esperienze.

Noi avevamo tentato di sperimentare colla m.nitrobenzaldeide, ma essa si mostrò assolutamente inadatta a determinazioni crioscopiche anche approssimative. Gli acidi corrispondenti poi hanno un punto di fusione troppo elevato ed una volatilità troppo grande per poter servire utilmente.

I Solfoalluminati di calcio e la decomposizione delle costruzioni marittime eseguite in cemento Portland;

nota di O. REBUFFAT.

(*Giunta il 1° ottobre 1900*).

La stabilità delle costruzioni marittime in cemento Portland è ancora vivamente discussa. I produttori e molti tecnici eminenti credono nella perfetta stabilità; altri tecnici e specialisti, non meno illustri, hanno invece credenze del tutto opposte. Così nel Congresso internazionale dei metodi di saggio dei materiali da costruzione, tenuto in Parigi nel decorso mese di luglio, a fronte di una comunicazione di Chouliatcheuko, nella quale si affermava la perfetta stabilità delle costruzioni marittime in cemento Portland, stava un'altra comunicazione di Le Chartelier il quale, sostenendo e sviluppando le idee di Michäelis metteva in evidenza la disgregazione delle malte di Portland per azione delle acque del mare e attribuendo tale disgregazione alla formazione dei solfoalluminati legava, con esperienza di gabinetto, la rapidità di decomposizione del cemento alla ricchezza dello stesso in allumina.

La comunicazione di Le Chartelier mi obbligò a prendere la parola per dichiarare che a mio parere nulla vi è di meno certo dell'influenza della formazione dei solfoalluminati sulla decomposizione del Portland nell'acqua di mare. Molte esperienze sono state fatte a questo proposito; in alcuni si è impiegata l'acqua del mare, in altre delle soluzioni di solfato o di cloruro di magnesio in altre ancora (in seguito alla emissione della teoria di Michäelis) una soluzione di solfato di calcio e si è potuto constatare che quest'ultima agisce anche più energicamente delle prime. In nessun caso però si è fatta la ricerca diretta del solfoalluminato di calcio nel cemento disgregato: che questo composto si formi quando i provini vengono immersi in una soluzione di solfato di calcio, si può ragionevolmente ammettere ma che lo stesso possa formarsi nella soluzione di solfato di magnesio e nell'acqua del mare è più che dubbio. Le mie esperienze dimostrano che il solfoalluminato di calcio è rapidamente decomposto dalla soluzione di cloruro di ma-

gnesio e da quello di solfato di magnesio e cloruro sodico e che è ugualmente decomposto, benchè lentamente, dalla soluzione di solfato di magnesio.

In seguito a tale comunicazione verbale mi trovo nella necessità di pubblicare le mie esperienze sull'azione dell'acqua del mare sui cementi per quanto le stesse a mio parere, non si riferiscono che a una piccola parte del complesso problema.

AZIONE DEI SALI DI MAGNESIO, DEL CLORURO SODICO E DELL' ACQUA DEL MARE SUI SOLFOALLUMINATI, GLI ALLUMINATI ED I SALICATI DI CALCIO.

Solfoalluminati. — La soluzione di cloruro di magnesio, concentrata o diluita, attacca rapidamente i solfoalluminati lasciando un residuo fioccoso formato da idrato di alluminio e idrato di magnesio con tracce di calce, mentre l'acido solforico e la calce passano in soluzione.

La soluzione satura di solfato di magnesio attacca i solfoalluminati con estrema lentezza a causa della insolubilità del solfato di calcio nella stessa soluzione.

Le soluzioni diluite di solfato di magnesio attaccano i solfoalluminati e li decompongono allo stesso modo che le soluzioni di cloruro di magnesio, ma molto più lentamente.

Le soluzioni miste di solfato di magnesio e cloruro sodico decompongono i solfoalluminati allo stesso modo che le soluzioni di cloruro di magnesio.

La soluzione al 30 $^0/_{00}$ di cloruro sodico attacca energicamente i solfoalluminati: facendo reagire 1 gr. di sostanza con 200 $cm.^3$ di soluzione dopo sole 12 h. il liquido ha reazione fortemente alcalina e contiene delle piccole quantità di Al_2O_3 e delle forti quantità di SO_3 e CaO.

L'acqua del mare decompone quasi istantaneamente i solfoalluminati: mettendo 1 gr. di sostanza in 200 $cm.^3$ di liquido dopo qualche ora non resta del solfoalluminato che una piccola quantità di sostanza fioccosa, formata di idrato di alluminio e idrato di magnesio, con piccole quantità di CaO ed SO_3.

Alluminati. — La soluzione al 30 $^0/_{00}$ di cloruro sodico attacca gli alluminati facendo passare in soluzione la calce e l'allumina.

La quantità di allumina e calce disciolta va diminuendo dall'alluminato monocalcico al tricalcico.

L'acqua di mare fatta reagire sull'alluminato tricalcico idrato (1 gr. in 200 cm^3) dopo sole 24 h. di contatto ha già acquistato reazione energicamente alcalina e contiene una fortissima quantità di CaO in soluzione. La parte indisciolta è particolarmente ricca in Al_2O_3 e contiene ancora CO_2, SO_3 e un poco di CaO e MgO = sciogliendola parzialmente nell'acido cloridrido normale si trova che tutto Al_2O_3 e la maggior parte di SO_3 restano nell'insolubile.

Facendo reagire i tre alluminati di calcio con soluzioni di solfato o di cloruro di magnesio puri o misto a cloruro sodico si ottengono delle reazioni parziali più o meno complesse ma non si ha produzione di solfoalluminato.

Silicato ortocalcico. — L'acqua del mare attacca energicamente il silicato ortocalcico; il liquido acquista subito reazione fortemente alcalina e si arricchisce in calce mentre della magnesia passa nell'insolubile.

La soluzione dei sali di magnesia attaccava, come è noto, energicamente il silicato ortocalcico; con le soluzioni di solfato di magnesio l'attacco è lento e può venir reso ancora più lento coll'aggiunta di solfato di calcio.

Conclusione. — I saggi fatti ci permettono di affermare recisamente che nelle malte di cemento immerse in acqua di mare la formazione dei solfoalluminati non può avvenire che in via transitoria e per piccolissime quantità (alle quali non può quindi attribuirsi la disgregazione delle malte stesse) e mettono in piena luce un fatto importantissimo e sin qui del tutto trascurato, cioè l'azione disgregante del cloruro sodico sia sugli alluminati che sui solfoalluminati.

Napoli. Laboratorio di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri. — Settembre 1900.

Composizione e costituzione chimica del gas arsenicale delle tappezzerie [1];

nota di P. BIGINELLI.

(*Giunta il 23 ottobre 1900*).

La questione per tanto tempo dibattuta circa l'origine e natura degli avvelenamenti spesso verificati in persone dimoranti in camere e tappezzerie arsenicali, entrò in una fase risolutiva allorchè, in questi stessi Laboratori, Gosio [2] dimostrava esserci un *piccolo gruppo di ifomiceti* (arsenio-muffe) capaci di trasformare i composti fissi di arsenico in composti volatili di forte tossicità.

L'energia delle arsenio-muffe di fronte ai preparati d'arsenico, qualunque essi siano, è in fatto così grande, che la loro azione specifica servì al Gosio stesso di base al noto "Metodo biologico„ sensibilissimo per dimostrare anche le minime traccie d'arsenico (l. c.). Questi studî, confermati ovunque, diedero alle vedute di Selmi [3] e della sua scuola, che già avevano ammesso un'intossicazione arsenicale, come conseguenza d'un processo putrefativo sviluppantesi in presenza di sali d'arsenico, una solida base scientifica, sicchè il problema apparve risolto nel suo punto fondamentale: che cioè, oltre all'avvelenamento poco temibile, benchè possibile, per un pulviscolo d'arsenico, nel senso in cui l'intesero W. Forster [4] e la sua scuola esclusivista, ve n'ha uno *grave* e pericoloso in cui il tossico si respira sotto forma di *gas*, il gas delle arsenio-muffe, che eventualmente si trovino a vegetare sulle pareti a teppezzerie arsenicali.

Siffatti casi sono ben lungi dal non verificarsi più in pratica; come vorrebbe qualche ottimista far credere: uno ad es. fu testè annunziato e descritto dal prof. Bouis nel corrente anno davanti all'Accademia francese di scienze [5]. Il Bouis chiamato come perito in un caso di avvelenamento per arsenico, trovò nel cadavere del-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità pubblica, Roma.
(2) Riv. d'igiene e san. pubbl., anno 1892.
(3) Deutsche Ges. Ber., 7, 1642.
(4) Chemical News, 1880.
(5) Seduta del 5 febbraio 1900.

l'avvelenato il metalloide; la quantità però era così esigua, da persuadere non doversi trattare di uno dei comuni avvelenamenti dolosi: infatti un litro d'acqua della Bourboule, che ognuno può bere nelle ventiquattr'ore senza pericolo, contiene più arsenico che non ne avesse rilevato quella perizia. Bouis fece allora ricerca dell'arsenico nelle tappezzerie della stanza abitata dal defunto, ed avendolo riscontrato in apprezzabile quantità, fu indotta ad ammettere, che qui si trattasse di un assorbimento di veleno compiutosi per inalazione.

Veramente la Facoltà medica di Parigi, interpellata in proposito a dare un giudizio, si rivoltò contro le conclusioni del Bouis ciò che condusse alla condanna della persona accusata di avvelenamento.

Se però in questa discussione fossero state tenute ben presenti le proprietà tossigene indirette ma profonde degli arseniomiceti, il parere di Bouis avrebbe forse avuto, con maggiore giustizia e probabilità dal lato scientifico, un ben migliore suffragio di quello accordato dalla facoltà medica.

Riguardo alla natura del gas delle arsenio-muffe in generale i fautori della teoria di Selmi si sono espressi per la probabilità che si tratti di AsH^3. Gosio però, a cui, dopo le sue ricerche orientative, fu dato poter agire su grande copia di materiale sotto ogni rapporto puro, potè, con uua combustione sommaria del gas, stabilire che si tratta di un composto del carbonio [1]; in seguito con alcuni saggi qualitativi potè anche pronunziarsi sulla sua natura basica [2] vale a dire che si tratti di un'arsina [3] spostabile con gli alcali forti dalle sue combinazioni organometalliche.

La soluzione rigorosa però di questo punto era riservata ad uno studio chimico più completo del gas, alla sua analisi ed alla sua sintesi.

Venni appunto chiamato a capo della sezione chimica dei Laboratori della Sanità nel periodo in cui le ricerche su questo quesito di tanta importanza tossicologica ed igienica proseguivano, per

(1) Riv. d'ig. e san. pubbl., anno 1892, pag. 223, 224, 225.

(2) Id., id., pag. 226.

(3) Giorn. dell'Acc. med. di Torino, anno 1892, pag. 594.

parte di Gosio, più attive; ebbi subito da lui l'invito di portarvi il contributo della parte analitica speciale.

Io non dirò di tutte le indagini di orientazione e degli ostacoli incontrati per un lungo periodo del lavoro quando si trattava di porre i germi nelle condizioni adatte per ottenere da loro il materiale di ricerca; ciò fa Gosio in altra pubblicazione. Rimando perciò alla memoria di Gosio per tutto quello che concerne il metodo di preparazione del gas su vasta scala, la tecnica di fissarlo scevro d'inquinamento nei reattivi opportuni, i dettagli per educare le arsenio-muffe (penicillium brevicaule) ad un elevato potere di gassificazione dell'arsenio e le condizioni per ottenere un prodotto costante e libero d'impurità.

Mi permetterò al riguardo soltanto poche notizie che mettano più in grado di comprendere ciò che in seguito andrò esponendo.

Falliti i ripetuti tentativi di un'analisi integrale del gas libero si dovette ritornare al concetto primitivo di Gosio, di fissarlo con speciali soluzioni di sali metallici: però le soluzioni argentiche da lui impiegate si mostrarono all'uopo non molte adatte per le notevoli alterazioni a cui si va incontro, sopratutto per la facile riduzione del sale. Molto bene corrisposero invece alcune soluzioni mercuriche come quelle di cloruro e di nitrato, ad es. la seguente:

$HgCl^2$	. . . p.	10
HCl	. . . „	20
H^2O	. . . „	80 [1].

Generazioni attivissime di penicillium brevicaule erano fatte sviluppare in coltura pura in speciali bottiglie fatte da Gosio costruire appositamente per questo studio; la vegetaziane della muffa progrediva rigogliosa in presenza di arsenito sodico, il quale veniva energicamente decomposto; il gas prodotto nella scomposizione, con uno opportuno sistema di aspirazione passava in gorgogliatori

[1] Questo reattivo fu impiegato da Bergé e Reychler per la purificazione dell'acetilene: nel lavoro di controllo, che per ragioni d'ufficio io ebbi occasione d'intraprendere su detto metodo di purificazione, avevo anch'io notato la formazione di tenui precipitati che al saggio biochimico di Gosio risultarono arsenicali: questo fatto mi suggerì l'idea di utilizzare quel reattivo come un fissatore del gas delle arsenio-muffe: il risultato corrispose pienamente alla nostra aspettativa.

contenenti il suddetto liquido mercurico, ed in capo a poche settimane si poteva raccogliere il composto sotto forma di cristalli bianchi misurabili.

Si è per l'appunto a questo composto cristallino che si riferiscono le indagini analitiche le quali mi permisero di giungere alla formola di costituzione dell'arsina delle arsenio-muffe.

Questi cristalli raccolti su filtro venivano lavati rapidamente con alcool ordinario e fatti assicare nel vuoto e sopra acido solforico.

Ed essi sono solubili in nessuno dei solventi ordinari senza scomposizione. Scaldati in tubetto chiuso ad un'estremità incominciano a rammollirsi verso 239-240° e a 255-256° si scompongo completamente svolgendo gas.

All'analisi qualitativa dimostrarono di contenere arsenico, mercurio, cloro e sostanza organica. All'analisi quantitativa diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,6755 di sostanza fornirono gr. 0,5671 di AgCl.
II. [1] „ 0,6330 „ „ 0,4424 di HgCl e gr. 0,1169 di As_2S_3.
III. [2] gr. 0,590b di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,1333 H^2O gr. 0,0834.

Da cui si ricava per 100 parti:

	I.	II.	III.
Cl	20,70	—	—
Hg	—	59,35	—
As	—	11,26	—
C [3]	—	—	6,15
H	—	—	1,56

Calcolato per $C^4H^{11}AsHg^2Cl^4$ si ricava per 100 parti:

[1] Si determinò col metodo di Vanino e Treubert. D. ch., G., t. 30, 2808.

[2] La sostanza è stata bruciata in presenza di cromato di piombo e in corrente di ossigeno.

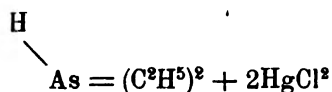
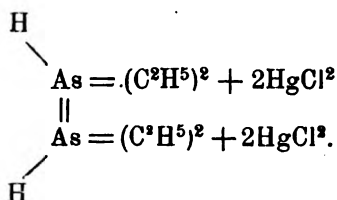
[3] Armand Gautier (Académie des sciences, 21 maggio 1900). Sul limite di combustibilità dei gas carbonati diluiti da gas inerti.

Cl	21,01
Hg	59,17
As	11,09
C	7,10
H	1,62

La formola a cui questi dati portano sarebbe quella del composto col cloruro mercurico di un'arsina dietilica, al quale come formola di costituzione si potrebbe attribuire la seguente:

$$\begin{array}{l} H \\ \quad \diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \end{array}$$

oppure la formola doppia:

$$\begin{array}{l} H \\ \quad \diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ \quad \| \\ \quad As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2. \\ \quad \diagup \\ H \end{array}$$

Il dottor Emilio Tacconi assistente alla cattedra di mineralogia dell'Università di Pavia ha avuto la compiacenza di misurare questi cristalli, e mi ha comunicato i seguenti dati:

Sistemi cristallico: Triclino oloedrico

$a : b : c = 1,54787 : 1 : 2,37709$
$\alpha = 126^0\,8'\,30''$ $\beta = 123^0\,14'$ $\gamma = 85^0\,44'\,30''$

Forme osservate: [100] [010] [001] [1$\bar{1}$0] [$\bar{1}$01]

100 — 001	51⁰16′
100 — 010	68 26
010 — 001	48 51
001 — $\bar{1}$01	96 57
100 — 1$\bar{1}$0	74 35

Cristalli incolori, tabulari secondo [001] ed alquanto allungati secondo l'asse *y*: il diametro massimo raramente supera il millimetro di lunghezza. Leggiere traccie di sfaldatura parallelamente al pinacoide [100].

Proprietà ottiche. Dalla (001) esce un asse ottico, molto inclinato; una direzione di estinzione sulla stessa faccia (001) fa collo spigolo 001 — 100 uu angolo di 37-38^0 verso l'angolo γ acuto.

Questi cristalli lasciati all'aria mandano continuamente odore di aglio e si colorano leggermente in iscuro. Scaldati in tubetto aperto si scompongono, mandano forte odore di aglio e di acido cloridrico e si sublima sulle pareti del tubo una parte cristallina bianca frammista a parte nera e rosso giallastra, e, nella parte più lontana del punto di riscaldamento, una parte liquida.

Scaldato il composto, ben polverizzato, per parecchie ore in corrente di aria secca fra 100 - 110^0 si sublima in parte e si scompone pochissimo.

Se, previa scomposizione in tubetto chiuso, si tratta con poc'acqua e si filtra, il liquido filtrato trattato con jodo e carbonato sodico dà odore marcato di jodoformio.

Sopra una parte distillata dell'acqua madre da cui si separarono i cristalli si ottenne la reazione e del jodoformio e dell'acido acetico. Il liquido madre dà la reazione dell'acido arsenioso.

Questi fatti dimostrano che una parte del composto rimane sciolto nel liquido madre, e che per ebollizione della soluzione si scompone profondamente ossidandosi e idratandosi in parte a spese della soluzione cloridrica di sublimato.

Il composto si scoglie nell'acqua già a freddo ma più a caldo, scomponendosi più o meno profondamente a seconda della durata del riscaldamento. Se questo viene protratto si ottiene deposito di calomelano. Cogli acidi diluiti a freddo rimane quasi inalterato o meglio si comporta come coll'acqua; il riscaldamento invece coll'acido nitrico o coll'acqua di cloro lo fa sciogliere completamente. L'acido solforico concentrato anche a freddo lo scompone profondamente e fa sviluppare grandi fumi, la maggior parte costituiti da acido cloridrico.

Gli alcali fissi lo scompongono pure profondamente, facendo svi-

luppare intenso odore di aglio e facendo precipitare dell'ossido nero di mercurio.

Se il composto si sospende in acqua e vi si fa arrivare una corrente di acido solfidrico, si precipita del solfuro giallo e poi nero di mercurio, si depongono delle goccioline oleose gialle solubili in etere e contemporaneamente si sviluppa un odore di composto organico arsenicale e solforato, probabilmente di solfocarbilarsina volatile.

Azione dell' acqua bollente sul composto (tetraetildiarsonio, composto con $HgCl^2$). — Se il composto ben polverizzato si tratta sopra filtro con acqua quasi bollente, a poco a poco tutto si scioglie; per raffreddamento del liquido filtrato si decompongono sotto forma di scaglie lucenti, come la terra fogliata mercuriale, un altro composto formato di arsenico, mercurio, cloro e sostanza organica.

Questo nuovo composto è capace di ridisciogliersi in acqua senza scomposizione, ove il riscaldamento sia moderato e non troppo prolungato.

Scaldato in tubetto chiuso si raccoglie con accenno a fusione verso i 270°, ma poi non fonde nè si scompone completamente neppure a 290°.

Questo composto che rappresenta il 63-64 % del composto originale, scaldato in corrente di aria secca anche fino a 150° non perde acqua, ma sublima in parte, colorandosi la massa lèggermente in grigio.

All' analisi diede i seguenti risultati:

I.	gr. 0,4683	di sostanza fornirono	gr. 0,4020 di AgCl.
II.	„ 1,0339	„	„ 0,6973 di HgCl.
III. (1)	„ 0,5907	„	„ 0,1270 di As_2S_5.
IV.	„ 0,6446	„	CO^2 gr. 0,1522 H^2O gr. 0,0944.
V.	„ 0,4931	„	CO^2 „ 0,1210 H^2O „ 0,078.

(1) Questa determinazione venne fatta previa fusione della sostanza colla miscela di nitro e carbonato sodico e mediante l'impiego di tre crogiuoli. Nondimeno tracce del composto d'arsenico sfugge sempre all'ossidazione e si manifesta prima con odore d'aglio e poi,

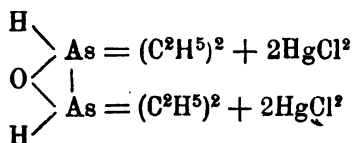
Da cui si ricava per 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Cl	21,23	—	—	—	—
Hg	—	57,26	—	—	—
As	—	—	10,40	—	—
C	—	—	—	6,44	6,69
H	—	—	—	1,62	1,75

Calcolato per $C^2H^{22}As^2Hg^4Cl^8O$ si ricava per 100 parti:

Cl	20,76
Hg	58,47
As	10,96
C	7,01
H	1,60

La formola a cui questi risultati conducono, corrisponde a quella del composto col cloruro mercurio del tetraetildiarsonio, il quale potrebbe avere la formola di costituzione seguente:

$$\begin{array}{l} H \diagdown \\ \quad \rangle As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ O \langle \quad | \\ \quad \rangle As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ H \diagup \end{array}$$

Prodotto cristallino. — Quasi contemporaneamente alla formazione del composto lamellare precedentemente descritto, si depone in fondo al vaso e attorno alle pareti del medesimo un altro composto formato da minutissimi cristalli prismatici. Questi sono pure costituiti da As, Hg, Cl, e sostanza organica, sono pure molto stabili ma, a differenza del composto precedente e di quello originale, i suoi cristalli sono pochissimo solubili in acqua e niente negli altri solventi, ma viceversa sono fusibili. Questi fondono fra 250-251° scomponendosi, sviluppando bolle di gas e dando sublimato cri-

a somiglianza del dicacodile, coll'accensione di alcune bolle di gas che escono dalla massa fusa, probabilmente dietildicacodile.

stallino bianco che contiene arsenico e mercurio. Detto composto contiene ancora il cloro quasi nelle proporzioni degli altri composti, e per azione dell'acido solfidrico lascia deposito nero di solfuro di mercurio e manda odore disgustoso, come per gli altri composti di solfocarbilarsina. La piccola quantità del prodotto (gr. 0,20) non mi ha permesso di fare altre ricerche.

Tanto l'uno che l'altro di questi due composti in cui si trasforma il primo, sono molto più stabili del composto originale. All'aria questi non mandano più continuamente odore di aglio e sono molto più resistenti all' azione dei reagenti come dell' acido nitrico concentrato, dell' acqua regia e dell'acido nitrico con permanganato potassico.

L' acqua madre da cui si separarono i due composti sopra descritti contiene ancora una parte del composto lamellare, il quale si può ricupepare coll'evaporazione del liquido nel vuoto e sopra calce viva. Contiene ancora arsenico allo stato di acido arsenioso, mercurio in quello di composto mercuroso, più acido acetico riconoscibile col $FeCl_3$ e per l'odor d' aglio che dette il suo sale potassico riscaldato con As_2O_3. Che nell'acqua madre si trovi ancora acido arsenioso, oltrechè dalle sue reazioni caratteristiche, è dimostrato ancora dal fatto che se si fa scaldare l'acqna e la si mantiene per qualche tempo, essa s'intorbida per separazione di calomelano e mercurio metallico, nell'atto che l'acido arsenioso si trasforma in acido arsenico riconoscibile.

Azione degli alcali fissi (Ioduro di tetraetildiarsonio). — Trattando il composto primo cogli alcali fissi dissi che si ottiene scomposisizione profonda, si ottiene cioè formazione di protossido di mercurio e sviluppo forte di odore di aglio.

Se questa scomposizione si fa in presenza di poc'acqua e di molto etere adoperando alcali solidi, si ottiene l' etere che tiene sciolto l'odore d'aglio che è volatile col vapore dell'etere stesso. Se questo si filtra rapidamente e si tratta subito con soluzione eterea di jodo fino a colorazione persistente della soluzione, l'odore d'aglio scomparisce e si ottiene subito un deposito di aghi fini di colore paglierino.

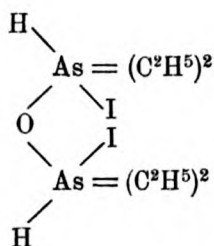
Questo composto è igroscopico, discretamente solubile in alcool e pochissimo in etere. Fonde senza scomporsi verso 102°

All'analisi quantitativa diede i seguenti risultati:

gr. 0,1653 di sostanza, trattati in soluzione nitrica con $AgNO^3$, diedero AgI, da cui si ricavarono gr. 0,0662 di argento metallico. Da questo si ottiene per 100 parti:

	trovato	calcolato per $As^2H^{22}C^8OI^2$
I	47,07	47,38

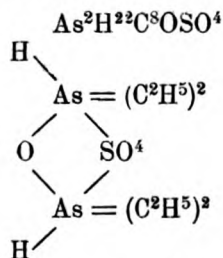
Questo risultato porta alla formola del ioduro del tetraetildiarsonio, e quindi come formola di costituzione si dovrà attribuire la seguente:

$$\begin{array}{l} H\diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 \\ \diagup \quad \diagdown I \\ O \qquad \ \ | \\ \diagdown \quad \diagup I \\ \quad As = (C^2H^5)^2 \\ \diagup \\ H \end{array}$$

Questo composto è relativamente stabile nel vuoto, ma col tempo in parte si scompone liberandosi del jodo.

Solfato di tetraetildiarsonio.—Trattando il composto jodurato sciolto in alcool assoluto con eccesso di solfato di argento in polvere finissima, si ottiene dopo poco tempo un deposito giallo di AgI, e in soluzione rimane il solfato del tetraetildiarsonio. Questo per evaporazione dell'alcool nel vuoto, cristallizza in tramoggie che fondono verso 210°. Anche questo composto è igroscopico come quello jodurato.

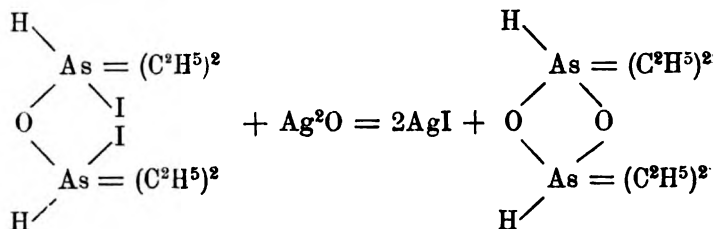
Il dosamento dell'acido solforico porta precisamente alla formola

$$As^2H^{22}C^8OSO^4$$

$$\begin{array}{l} H\diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \qquad SO^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad As = (C^2H^5)^2 \\ H\diagup \end{array}$$

Composti di ossidazione (ossido di tetraetildiarsonio). — Se il composto jodurato avanti descritto sciolto in alcool concentrato si agita

con ossido di argento in polvere, si deposita tosto del joduro di argento e rimane in soluzione un composto che per evaporazione del solvente nel vuoto cristallizza in aghi riuniti a ciuffi e molto deliquescenti. Essi mandano un leggero ma continuo odoraccio e la loro soluzione non scompone i carbonati.

Molto probabilmente si è formato l'ossido di tetraetildiarsonio corrispondente al joduro secondo la reazione seguente:

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{H}\diagdown \\
\quad \mathrm{As} = (\mathrm{C^2H^5})^2 \\
\;\diagup \quad \diagdown \mathrm{I} \\
\mathrm{O} \qquad\quad | \\
\;\diagdown \quad \diagup \mathrm{I} \\
\quad \mathrm{As} = (\mathrm{C^2H^5})^2 \\
\mathrm{H}\diagup
\end{array}
+ \mathrm{Ag^2O} = 2\mathrm{AgI} +
\begin{array}{l}
\mathrm{H}\diagdown \\
\quad \mathrm{As} = (\mathrm{C^2H^5})^2 \\
\;\diagup \quad \diagdown \\
\mathrm{O} \qquad \mathrm{O} \\
\;\diagdown \quad \diagup \\
\quad \mathrm{As} = (\mathrm{C^2H^5})^2 \\
\mathrm{H}\diagup
\end{array}
$$

Acido tetraetildicacodilico. — Se lo stesso composto invece si tratta in soluzione di acido nitrico ordinario e a bagnomaria con permanganato potassico in polvere a più riprese fino ad ottenere una leggera colorazione rosea del liquido, si ottiene dopo filtrazione, per evaporazione del medesimo, dei cristalli prismatici aghiformi i quali dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool concentrato fondono fra 129 - 131°.

Questo composto è ancora un po' igroscopico, reagisce acido e scompone i carbonati.

Riscaldato in tubetto al disopra del suo punto di fusione, si scompone con esplosione, dà dei fumi rossi con odore cattivo che ricorda ancora quello dell'aglio, si sublima una parte cristallina bianca che è anidride arseniosa, una parte piccola annerisce e, nella parte più lontana dal punto di riscaldamento, si depone sulle pareti del tubetto un liquido che contiene ancora arsenico. Rimane in fondo al tubetto un residuo che ha reazione alcalina e che contiene potassio.

Trattato ancora il composto con acido solforico concentrato, dà vapori rossi e il liquido si mantiene limpido e chiaro.

La sua soluzione acquosa dà la reazione dell'acido nitrico colla difenilamina; la soluzione neutra non precipita colla soluzione di nitrato di argento. Evidentemente si tratta di un composto doppio di nitro e composto arsenicale acido.

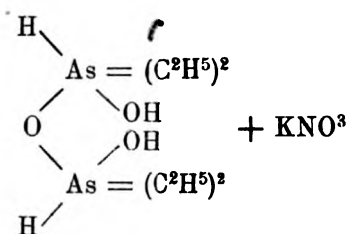
Data la piccola quantità di prodotto di cui disponevo, mi decisi ad analizzarlo in unione col nitro ed ottenni i seguenti risultati:

gr. 0,1618 di sostanza disciolti in acqua consumarono cc. 7,75 di soluzione di KOH $\frac{N}{10}$ pari a gr. 0,0434 di KOH; la stessa soluzione poi venne fatta evaporare a secco ed il residuo fuso con nitro e carbonato sodico.

Il residuo della fusione ripreso con acqua e acidificato con acido solforico diluito fornì gr. 0, 1196 di As_2S_5. Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{24}As^2O^3 + KNO^3$
As	35,76	35,79
KOH consumata	26,85	26,73

La formola a cui portano questi risultati è quella di un acido tetraetildicacodilico, al quale si potrà dare la formola di costituzione seguente:

```
H\
   As = (C²H⁵)²
  /   \OH
O              + KNO³
  \   /OH
   As = (C²H⁵)²
H/
```

Composto col $HgNO^3$. — Nel descrivere più avanti l'azione del gas arsenicale, che fanno sviluppare le arsenio-muffe, sulle soluzioni mercuriche, dissi come anche il nitrato mercurico fosse capace di fissare tale gas; forma, difatti, un composto polverulento amorfo di colore giallo. Questo composto è infusibile ed insolubile, e, a differenza del composto cristallino col cloruro mercurico, non si scompone neppure con acqua bollente. Scaldato in tubetto aperto ad alta temperatura, si scompone mandando odori agliacei.

Esso è costituito di arsenico, mercurio, acido nitrico e sostanza organica.

Per la piccola quantità di sostanza che avevo a disposizione, mi

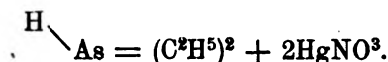
sono limitato a determinare complessivamente As e Hg allo stato di solfuri ed ottenni i seguenti risultati:

gr. 0,196 di sostanza fornirono gr. 0,1785 di $HgS + As_2S_3$ da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $AsH^{11}C^4Hg^2N^2O^6$
$HgS + As_2S_3$	91,07	90,00

Questo risultato porta a concludere che il composto descritto, ottenuto col nitrato mercurico, è della stessa natura del composto ottenuto col cloruro mercurico, colla sola differenza che quello trovandosi in soluzione neutra, per riduzione, ha dato luogo alla formazione del corrispondente sale mercuroso.

Analogamente al composto col cloruro mercurico, gli si potrà quindi attribuire la formola di costituzione seguente:

$$H\diagdown As = (C^2H^5)^2 + 2HgNO^3.$$

Conclusione.

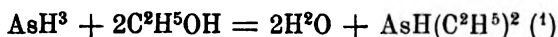
Riservandomi con altra comunicazione, mediante l'aiuto di qualche reazione sintetica, di spiegare alcuni fatti avanti esposti, a me pare che le analisi, le proprietà e le origini dei composti descritti portano ad ammettere quanto segue:

Il prodotto volatile arsenicale che si sviluppa talora dalle tappezzerie a colori contenenti arsenico e che è causa talvolta di avvelenamenti, non è idrogeno arsenicale come si è creduto per molto tempo, ma un'arsina, come l'aveva intravista il Gosio (l. c.) e precisamente l'*arsina dietilica*.

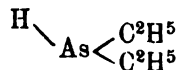
Della stessa natura, porta ad ammettere, dev' essere ancora il gas arsenicale che si sviluppa ogni qualvolta che, in determinate condizioni di temperatura e di umidità, un composto di arsenico si trova in presenza di idrati di carbonio saccarificabili, siano questi come appretto nei tessili o come eccipienti di sostanze alimentari o medicamentose. Il fatto poi di aver ottenuto in qualche caso piccolissime quantità di cloro-arseniuri di mercurio (indizio della formazione di idrogeno arsenicale) e condizione quasi indispensabile, per ottenere un' abbondante produzione dell' arsina, sono la

presenza degli idrati di carbonio e meglio ancora se questi sono allo stato più adatto per la loro saccarificazione (come avviene delle paste usate per fissare le tappezzerie) potrebbero sufficientemente avvalorare l'opinione che detta arsina possa trarre origine dall'unione dell'idrogeno arsenicale coll'alcool etilico.

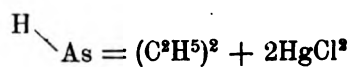
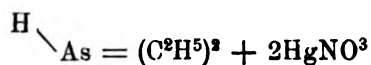
Del resto sappiamo dal Gosio (l. c.) per es. il mucor mucedo è un arsenio-muffa molto attiva e sappiamo altresì, da altri sperimentatori, che la stessa muffa, posta s'intende in condizioni favorevoli, è capace di produrre la fermentazione alcoolica; potrebbe darsi quindi che lo stesso microfita produca le due azioni di cui è capace contemporaneamente, e quindi ne derivi l'arsina mediante una reazione analoga alla seguente:

$$AsH^3 + 2C^2H^5OH = 2H^2O + AsH(C^2H^5)^2$$ [1]

Bisognerebbe perciò ammettere con Gosio nell'azione delle arseniomuffe un doppio lavoro, di riduzione (pel composto arsenicale) e di idratazione per la saccarificazione degli idrati di carbonio coi quali devono sempre trovarsi in presenza (amido, gomme). Le vedute del Nencki [2] sull'azione di alcuni bacteri capaci di scomporre l'acqua in H e OH, spiegherebbero bene la doppia azione cui ho accennato. Ma non voglio entrare in una questione che già Gosio si è proposto di risolvere, come accenna nella sua pubblicazione, e termino per ora il mio compito col trascrivere i composti descritti colla formola di costituzione, quale appare più probabile data la loro composizione e le loro proprietà.

Arsina dietilica:

$$H\diagdown As<^{C^2H^5}_{C^2H^5}$$

Composto col cloruro mercurico:

(1) Con tale concetto ho tentato subito la sintesi dell'arsina dietilica facendo passare una corrente di AsH^3 satura di alcool etilico assoluto sopra della spugna di platino previamente ridotta e scaldata verso 200°; tentai ancora colla stessa spugna e con nero di palladio a temperatura ordinaria, e ho sostituito l'alcool coll'etere: ottenni in tutti questi casi scomposizione di AsH^3 con deposito di As sulla spugna o sopra il nero di palladio, e formazione di acido acetico.

(2) Berichte d. deutsch. chem. Gesell., 12,474.

$$\begin{matrix} H \diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \end{matrix}$$

Composto col nitrato mercuroso:

$$\begin{matrix} H \diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 + 2HgNO^3 \end{matrix}$$

Tetraetildiarsonio composto con $HgCl^2$:

$$\begin{matrix} H \diagdown & \\ & As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ O & \\ & As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ H \diagup & \end{matrix}$$

Ioduro di tetraetildiarsonio:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ \diagup & & \diagdown I \\ O & & \\ \diagdown & & \diagup I \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ H \diagup & & \end{matrix}$$

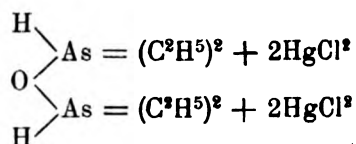
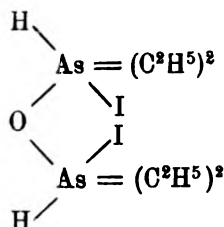
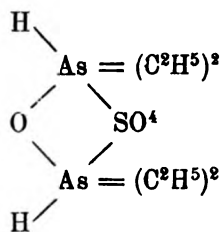
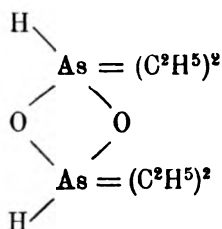
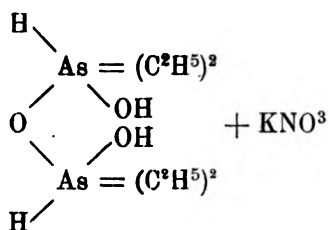
Solfato di tetraetildiarsonio:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ O & & SO^4 \\ \diagdown & & \diagup \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ H \diagup & & \end{matrix}$$

Ossido di tetraetildiarsonio:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ \diagup & & \diagdown \\ O & & O \\ \diagdown & & \diagup \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ H \diagup & & \end{matrix}$$

Acido tetraetildicacodilico con nitro:

$$\begin{array}{l} H\diagdown \\ \quad As = (C^2H^5)^2 \\ O \quad\; \diagdown OH \\ \quad\quad\;\; \diagup OH \quad + KNO^3 \\ \quad As = (C^2H^5)^2 \\ H\diagup \end{array}$$

Dell'apiina e dell'apigenina;

nota di A. CONTI e G. TESTONI.

(Giunta il 6 novembre 1900).

Fino dal principio dello scorso anno avevamo eseguite alcune ricerche sopra l'apiina posta in commercio dalla Casa E. Merk di Darmstadt ed eravamo riusciti a riconoscere che fra i prodotti di scissione di questo glucoside grezzo si trovava un'altra sostanza contenente un gruppo ossimetilico e derivante certamente dalla scissione di un glucoside analogo all'apiina ed insieme a questa contenuto nelle foglie e nei semi di prezzomolo.

Senonchè, la sua scarsa quantità ed il fatto che soltanto nel materiale della prima spedizione Merk fu possibile riconoscerne la presenza ci impediva di proseguire con alacrità le ricerche come avremmo voluto.

La memoria che E. Vongerichten ha pubblicata nell'ultimo fascicolo dei Berichte (¹) ci costringe adesso a riassumere qui brevemente i risultati ottenuti.

L'apiina, purificata con numerose cristallizzazioni dall'alcool etilico, fu sottoposta all'analisi dopo che diversi tentativi per determinarne il peso molecolare per via crioscopica ed ebulliometrica ebbero sortito un esito completamente negativo.

(¹) Berichte, XXXIII, p. 2384.

Fornì i numeri seguenti:

Gr. 0,1922 sost. gr. 0,3714 CO_2 e gr. 0,0950 H_2O.
Gr. 0,1838 sost. gr. 0,3575 CO_2 e gr. 0,0932 H_2O.

In 100 parti:

	trovata		calcolata per $C_{27}H_{32}O_{16}$
C	52,70	53,04	52,94
H	5,49	5,63	5,22

La sua soluzione acquosa si rapprende, per raffreddamento in una gelatina che somiglia all'agar-agar. È ben lungi però dal costituire un buon terreno di nutrizione per le colture di bacilli e si mostra invece dotata di proprietà antisettiche come provano le ricerche che l'illustre Prof. Tizzoni ha eseguite in proposito (1).

L'idrolisi di questo glucoside veniva compiuta da A. G. Perkin (2) facendolo bollire con acido cloridrico diluito (d. 1,04) per 24 ore, ma Kostanecki (3) e Vongerichten (4) accorgendosi che tale ebullizione prolungata alterava l'apigenina formatasi e diminuiva il suo rendimento limitarono l'azione di quest'acido a due o tre ore soltanto.

Noi, dopo avere esperimentato che il metodo di Perkin non dava ottimi risultati, impiegammo a preferenza l'acido solforico diluito per mezzo del quale potevamo agevolmente compiere in due ore una scomposizione completa ed ottenere un prodotto di bellissimo aspetto (gr. 25 di apiina con 500 c. c. di acido solforico $\overline{1} : \overline{10}$).

Il prodotto si separava in forma di polvere giallognola che convertimmo, per purificarla, nel suo acetilderivato (10 gr. di sost. e 50 c. c. di anidride acetica).

Dal materiale della prima spedizione Merck ottenemmo così tre

(1) Ecco quanto ci comunicava gentilmente il Prof. Tizzoni:

" L'apiina sciolta in acqua dà una soluzione gialla che raffreddando si gelatinizza. Fatti innesti con vari microorganismi patogeni (b. antracis, b. della difterite, stafilococco aureo) le culture rimasero sempre sterili. Il prodotto non si mostra adunque adatto allo sviluppo di germi patogeni.

" Invece si riconobbe dotato di proprietà antisettiche perchè il materiale di cultura, che era stato disteso sulla soluzione gelatinizzata di apiina, non dette culture positive quando, dopo 2-3 giorni, fu trasportato sopra adatto terreno di nutrizione (agar-agar)."

(2) Proc. Chem. Soc., 1896-97, N.r 175. Central. Blatt., 1897, I, p. 653.

(3) Berichte, XXXIII. p. 1996.

(4) Berichte, XXXIII., p. 2339.

acetati diversi dei quali uno, particolarmente interessante, derivava dalla sostanza suaccennata contenente un ossimetile.

Questo acetato era il meno facilmente solubile in alcool dal quale si separava in aghi bianchi fini fondenti a 215° che dettero all'analisi e alla determinazione di metossile i numeri seguenti:

Gr. 0,1394 sost. gr. 0,3158 CO_2 e gr. 0,0596 H_2O.

Gr. 0,4106 sost. gr. 0,2159 AgI (determ. di metossile).

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{15}O_8 . OCH_3$
C	61,78	61,97
H	4,75	4,22
OCH_3	6,93	7,27

La determinazione dei gruppi acetilici diede:

Gr. 0,5538 di acetato gr. 0,3938 di sost. libera.

In 100 parti:

trovato	calcolato
70,56	70,42

Ritenemmo adunque definitivamente stabilita la formula suddetta dalla quale rilevammo che la sostanza madre doveva essere un fenolo della costituzione seguente:

$$C_{15}H_6O_2(OCH_3) . (OH)_3$$

e, con ogni probabilità un derivato del Flavone.

Accanto all'acetilderivato ora descritto riscontrammo in buona quantità il triacetato d'apigenina che cristallizza dall'alcool etilico in aghi bianchi sericei fondenti a 186°.

Analisi.

Gr. 0,1620 sost. gr. 0,3784 CO_2 e gr. 0,0606 H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{16}O_8$
C	63,70	63,63
H	4,16	4,04

Determinazione di acetili.

Gr. 0,8772 di acetato dettero gr. 0,5996 di apigenina.

In 100 parti:

trovato	calcolato
68,35	68,18

Il terzo prodotto infine che riuscimmo a separare volta per volta e meccanicamente dalle acque madri, cristallizza dall'alcool in aghi di color giallo pallido fondenti costantemente a 201° e fu riconosciuto per il biacetilderivato dell'apigenina, come dimostra la seguente analisi:

Gr. 0,1696 sost. gr. 0,4026 CO_2 e gr. 0,0634 H_2C.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_8O_5 . 2(C_2H_3O)$
C	64,74	64,41
H	4,16	3,95

e la determinazione dei gruppi acetilici.

Gr. 0,9450 sost. dettero gr. 0,7200 d'apigeniva.

In 100 parti:

trovato	calcolato
76,19	76,27

Vogliamo per ultimo far menzione di un etere metilico dell'apigenina, da noi ottenuto, che differisce per la sua costituzione da quello del Perkin [1].

Esso dimostra che la proprietà della floroglucina di scambiare alcuni idrogeni del nucleo con radicali alcoolici riconosciuta da Herzig e Zeisel [2] e riconosciuta in seguito per alcuni suoi derivati — la Cotoina e la Floretina per esempio — da Ciamician e Silber [3] si mantiene inalterata anche nel nucleo floroglucinico di questi ossiflavoni.

(1) Proc. Chem. Soc., 1896-97-175, Central Blatt, 1897, I, p. 653; II, p. 313.
(2) Monatsh, 9, p. 217.
(3) Questa Gazzetta, 1894, I, p. 407; 1895, II, p. 322.

6 grammi di apigenina in 60 c. c. di potassa alcolica al 10 per 100 vennero trattati con 40 grammi di ioduro di metile e scaldati a b. m. per circa tre ore.

Il prodotto cristallizzato dall' alcool fornì in quantità predominante dei bei cristalli aghiformi gialli fondenti a 185°.

All'analisi e alla determinazione di metossile dettero i seguenti numeri:

Gr. 0,1950 sost. gr. 0,5012 CO_2 e gr. 0,1022 H_2O.
Gr. 0,2013 sost. gr. 0,1387 AgI (deter. di metossile).

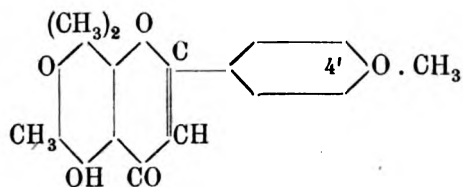
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_6O_4(CH_3)_3 \cdot (O \cdot CH_3)$
C	70,09	69,95
H	5,82	5,52
" OCH_3 "	9,13	9,50

che dimostrano come tre metili sieno entrati nel nucleo e uno soltanto abbia sostituito l'idrogeno ossidrilico.

La regola di Kostanecki e Dreher ([1]) lascia prevedere in che posizione si deve essere formato il metosille poichè se l'ossidrile in posizione orto al CO non può essere metilato e se tre metili sono entrati nel nucleo floroglucinico non resta disponibile che l'ossidrile del nucleo benzinico laterale in posizione 4'.

Si può quindi assegnare al nostro etere metilico la formula seguente:

```
     (CH3)2  O
    O/ \  / \C
     |   |   ||———< 4' >O . CH3
 CH3 \  / \  /CH
      OH   CO
```

che è anche confermata dal fatto che per ossidazione con acido nitrico di densità 1,20 esso ha fornito, quale prodotto di scissione l'acido anisico.

Bologna. — Istituto Chimico della R. Università.

([1]) Berichte, XXVI, p. 71.

La determinazione del potere calorifico dei combustibili;

nota di O. REBUFFAT.

(Giunta il 6 novembre 1900).

La bomba calorimetrica del Berthelot, nelle modificazioni industriali studiate dal Mahler, dallo Stohmann e da altri, ha risoluto felicemente il problema dello stabilimento di un metodo semplice e rapido per la determinazione diretta del potere calorifico dei combustibili.

I metodi indiretti, necessari quando non si disponeva che della camera a combustione di Faore e Silbermann, non hanno oggi più ragione di essere; tranne che nell'esercizio delle piccole industrie e in condizioni particolari. — Difatti se è vero che il prezzo di una bomba calorimetrica è alquanto considerevole e che per farne uso discreto si richiede una persona dotata di una qualche abilità tecnica, è pur vero che lo stesso apparecchio può servire per qualsiasi specie di combustibile (solido liquido o gassoso); ciò che ha grande importanza nell'industria moderna. Fra i metodi indiretti più studiati quello di Dulong può ugualmente applicarsi tanto ai combustibili solidi che ai liquidi ed ai gassosi ma (a parte gli errori di principii) esso richiede un'abilità tecnica superiore a quella occorrente per una determinazione calorimetrica (rimane quindi fuori quistione) e quella di Melter-Berthier non si applica che ai combustibili solidi.

Da lungo tempo è conosciuto che tanto il metodo di Dulong quanto quello di Berthier riposano su regole dimostrate erronee dall'esperienza; è vero che la regola del Welter potrebbe ancora reggersi grazie alle considerazioni del Raukine, ma discutendo questi metodi si è spesso dimenticato di osservare che essi contengono ancora una causa di errore nella scelta arbitraria dei valori attribuiti al potere calorifico dell'idrogeno e del carbonio.

L'errore complessivo risultante da cause diverse, che non sempre agiscono nello stesso senso, non è il più delle volte tale da rendere il metodo inutile per certi usi pratici; bisogna però saperne tener conto ed evitare il rischio di complicare inutilmente

un metodo, nella speranza di renderlo più esatto, prendendo in considerazione solo qualcuna fra le cause di errore delle quali il metodo è affetto.

Un metodo indiretto è tanto più pregevole quanto (nei limiti di un moderato coefficiente di errore) è più semplice e di più facile applicazione e senza dubbio per quanto semplice sia la tecnica del metodo di Berthier anche più semplice è l'applicazione delle formole di Goutal alla determinazione del residuo fisso dove è da osservare che tali formole di natura essenzialmente empirica possono essere migliorate senza che ne derivino manipolazioni più complicate.

A proposito del metodo di Berthier e della recentissima applicazione [1] di Antony e Di Nola che allo stesso si riferisce io devo far noto che da circa dieci anni in questo laboratorio si fa eseguire, sulle esercitazioni pratiche degli allievi, questo metodo come vien descritto dal Balling nel suo Manuale del Saggiatore. Si ha cura cioè di disporre i crogioletti nel forno ancora freddo e di non toglierli ancora roventi, ma di lasciarli raffreddare nello stesso fornello senza agitarli menomamente ottenendo così un bottone di piombo perfettamente omogeneo.

I signori Antony e Di Nola credono poi di potere determinare l'ossigeno di un combustibile seccandolo prima a 130^0; poi scaldandolo lentamente fra 130^0 e 250^0: e determinando la perdita di peso dovuta alla formazione di acqua. Quel che si conosce sul comportamento dei diversi combustibili alla temperatura considerata da A. e di N. è recisamente contrario a tale credenza. Sappiamo difatti dalle esperienze di Violette che il legno scaldato lentamente sino a 250^0 è ancora molto ricco in ossigeno poichè ha la composizione seguente:

C 65,6 H 4,8 O + N 29,0 Cenere 0,6

(ed anche verso 1000^0 contiene ancora O + N 14,1 $^0/_0$) come pure dalle stesse esperienze sappiamo che durante lo scaldamento non c'è solo perdita di ossigeno sotto forma di acqua ma anche di carbonio sotto forma di ossido di carbonio ed anidride carbonica. Non diversamente del legno devono comportarsi la torba e la lignite

[1] Gazzetta Chimica Italiana, 1900, p. II, pag. 218.

legnosa. — In quanto alle ligniti secche ed ai litantraci appare a priori poco probabile che questi combustibili possano cedere, al disotto di 250°, una proporzione degna di nota del proprio ossigeno quando dalle esperienze di Mahler e di altri si conosce che gli stessi scaldati oltre 100° sono capaci di fissare notevoli proporzioni di ossigeno con formazione materie umiche. In ogni caso dato che tale eliminazione potesse avvenire la stessa sarebbe sempre accompagnata dalla contemporanea eliminazione di carbonio.

Non credo poi che la proposta fatta da A. e da N. di dosare l'idrogeno disponibile per mezzo del fluoruro di piombo possa praticamente attuarsi.

L' esperienza dimostra che allor quando un combustibile vien riscaldato in un ambiente riducente, o privo di ossigeno, gli ultimi percentuali di ossigeno vanno via solo a temperatura estremamente elevata, come accade per es., nel coke di litantrace. Ammesso anche perciò che potesse riuscire pratico l' impiego di crogiuoli di grafite *pura* solo una frazione dell' idrogeno disponibile si manifesterebbe riducendo il fluoruro di piombo.

Bisogna inoltre osservare che dalle ricerche di Unverdorben e di Pfaundler risulta che il fluoruro di piombo reagisce facilmente con lo zolfo o con i composti di silicio e per quanto A. e di N. possano impiegare crogiuoli di grafite pura non riusciranno certamente a sopprimere la cenere di tutti i combustibili e lo zolfo dei litantraci.

Sorprende poi il fatto che A. e di N. proponendosi di migliorare il metodo di Berthier non facciano parola delle estese ed interessantissime ricerche di Von Suptner (bisognerebbe ricordare anche quelle di Gmelin) sullo stesso argomento [1]. Mi permetto di accennare i risultati.

Essendo O la quantità di ossigeno necessaria alla combustione di 1 gr. di sostanza (determinata col metodo di Berthier, K il residuo fisso (determinato col metodo di Muck) e c la cenere, la quantità di ossigeno necessaria alla combustione del coke sarà:

$$O_{\text{x}} = \frac{8}{3} (K - c)$$

[1] Oesterr. Zeitsch. f. Berg v. Hülteuns, 1898.

e quella necessaria alla combustione delle parti volatile

$$O_{\backslash\backslash} = O - O_{\backslash} = O - \frac{8}{3}(K - c).$$

L'esperienza ha dimostrato che la natura del combustibile si riflette nel rapporto $\frac{O_{\backslash\backslash}}{O_{\backslash}}$ messo in relazione colla quantità percentuale di coke. Perciò il potere calorifico si può calcolare con le formole:

$$P = 76{,}30\,(K - c) + a\,\frac{O_{\backslash\backslash}}{100}$$

dove a (C nella dicitura originale) è un coefficiente variabile colla natura del combustibile ed il rapporto $\frac{O_{\backslash\backslash}}{O_{\backslash}}$ che rilevasi da apposite tavole stabilite dall'a. in base alle misure calorimetriche eseguite direttamente.

Von Süptuer utilizza adunque, per migliorare i dati del metodo di Berthier, i risultati della determinazione del coke e della cenere evitando così di complicare inutilmente un metodo che, malgrado gl'irreparabili errori dai quali è affetto, continua ad usarsi nelle piccole officine solo in grazia della sua semplicità.

Allorquando si vogliono dei risultati rigorosamente esatti bisogna rassegnarsi all' impiego del calorimetro. Io non dò alcun valore al calorimetro di Thompson nella sua forma primitiva cioè col miscuglio comburente di nitrato e clorato potassico, ma credo che colla modificazione proposta prima da Perroni [1] e recentemente da Magnanini e Zunino [2] possa ottenersene, modificandolo ancora un poco, un discreto apparecchio per uso industriale, ma credo pure che in un laboratorio di una qualche importanza l'uso della bomba calorimetrica s'imponga e torni anche più comodo.

Adoperando il calorimetro di Thompson a corrente di ossigeno o la bomba calorimetrica si suole servirsi preferibilmente dell'ossigeno compresso che offre il commercio. — Tale ossigeno proveniva una volta esclusivamente dall'aria atmosferica ma oggi si trova anche in vendita l'ossigeno elettrolitico.

(1) L'Industria, vol. VII, (1893) 609.
(2) Gazz. Chim. it., 1900, I, 395.

Le due qualità non si equivalgono: l'ossigeno elettrolitico contiene una piccola quantità d'idrogeno che, pel suo elevato potere calorifero, influisce fortemente sui risultati delle determinazioni calorimetriche. Ad es. una determinazione del potere calorifico della naftalina fatta nella bomba di Mahler per mezzo dell'ossigeno elettrolitico dava 1000 cal. in più del valore reale. — Avendo presente il p. c. dell'idrogeno, la capacità della bomba (650 cm^3) e la pressione del gas nella stessa (25 atm.) la percentuale di H nell'ossigeno adoperato (l. 15,600) risultava del 2,07 %. Tranne dei casi particolari non c'è in fondo alcun inconveniente a far uso di un tale ossigeno quando per ogni recipiente che si metta in consumo si facciano un paio di determinazioni colla naftilina pura.

Napoli — Gabinetto di Chimica della Regia Scuola d'Applicazione — 7 Novembre 1900.

Bromuro e joduro di acetilcloralio;

nota di E. GABUTTI e G. BARGELLINI.

(*Giunta il 16 novembre 1900*)

A complemento dello studio sui derivati alogeno-acetilati del cloralio e del bromalio che fu iniziato da V. Meyer e Dulk [1] e proseguito da uno di noi [2] ci proponemmo di fare agire il bromuro e lo joduro di acetile sul cloralio.

Bromuro di acetilcloralio.

Mescolammo secondo le quantità equimolecolari gr. 14,7 di cloralio anidro e gr. 12,3 di bromuro d'acetile e riscaldammo il tutto a bagno maria per circa un'ora.

La massa fu versata dipoi nell'acqua e agitata con questa a più riprese allo scopo di eliminare ciò che poteva non aver preso parte alla reazione.

(1) Ann. 171.
(2) Gazz. Chim. it., 30-1-2-1900.

Restò così un olio denso, scolorato, più pesante dell'acqua, di odore gradevole, simile a quello del cloruro di acetilcloralio. Esso distillò indecomposto a 106⁰ e alla pressione di 935. La rendita fu di gr. 10 invece di gr. 27. È insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool, nell'etere e nel cloroformio.

All'analisi elementare:

Gr. 0, 4202 di sostanza, seccata col cloruro di calcio, dettero gr. 0,2698 di CO_2 e gr. 0,0650 di H_2O.

Gr. 0,3212 della stessa sostanza, scaldati convenientemente con calce, esente di cloro, dettero gr. 0,7272 di miscuglio di AgCl e AgBr.

Le quantità di cloruro e bromuro vennero determinate indirettamente, spostando il bromo col cloro da un dato peso del detto miscuglio fuso, e calcolando poi la quantità di bromuro dalla perdita di peso [1].

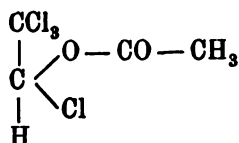
Gr. 0,6430 di miscuglio diminuirono di gr. 0,0464; quindi la totalità del miscuglio, cioè i gr. 0,7272 di cloruro e bromuro di argento surriferiti, risultò formata da gr. 0, 5058 di AgCl e da gr. 0,2214 di AgBr.

Dai resultati di queste analisi deducemmo la formula $C_4H_4O_2Cl_3Br$.

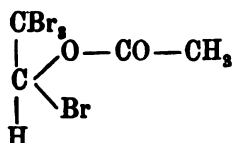
	trovato	calcolato
C %	17,51	17,75
H „	1,72	1,48
Cl „	38,95	39,36
Br „	29,32	29,58

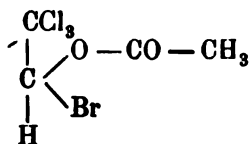
Analogamente agli altri prodotti alogenoacetilati del cloralio e del bromalio, questo non reagisce colle soluzioni diluite e fredde degli alcali caustici; con quelle concentrate e calde dà cloroformio.

Per analogia col composto:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ \;| \quad \diagup O - CO - CH_3 \\ C \\ \;| \quad \diagdown Cl \\ H \end{array}$$

(1) Fresenius, Anal. Chim. 1875, 551.

ottenuto da V. Meyer e Dulk ([1]) e con quello ottenuto da uno di noi ([2]):

```
CBr3
|  ,O—CO—CH3
C<
|  `Br
H
```

abbiamo assegnato a questo prodotto la formula di struttura seguente:

```
CCl3
|  ,O—CO—CH3
C<
|  `Br
H
```

e potremo pure analogamente considerarlo come un acetato di etile cloro-bromo-sostituito designandolo, secondo la nomenclatura ufficiale, col nome di *acetato di* αβββ *bromotricloroetile.*

Joduro di acetilcloralio.

Nelle identiche condizioni furono fatti reagire gr. 8 di cloralio anidro e gr. 10 di joduro d'acetilene. Si ottenne così un olio denso, più pesante dell' acqua, intensamente colorato in bruno per jodio libero.

Quest'olio fu agitato a più riprese, dapprima con acqua, poi con soluzione diluita di soda caustica, allo scopo di eliminare lo jodio libero; ma non ci fu possibile però decolorarlo completamente.

Riscaldato, anche a pressione ridotta, si decompone con liberazione di jodio e quindi dovemmo contentarci di purificarlo agitandolo ripetutamente con acqua alcalizzata.

La rendita fu scarsa poichè non ottenemmo che gr. 2 di prodotto invece di gr. 18.

All'analisi elementare:

Gr. 0, 4632 di sostanza, seccata col cloruro di calcio, dettero gr. 0,2518 di CO_2 e gr. 0,0612 di H_2O.

([1]) Ann. 171, 67.
([2]) Gazz. Chim. ital., 30, 195.

Gr. 0,4022 della stessa sostanza, trattati col metodo alla calce, dettero gr. 0,8362 di miscuglio di AgCl e AgJ.

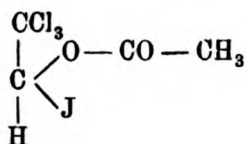
Le quantità di cloruro e di joduro vennero pure determinate indirettamente [1] per spostamento dello jodio per mezzo del cloro.

Gr. 0,6424 di miscuglio diminuirono di gr. 0,0884, quindi la totalità del miscuglio surriferita risultò formata da gr. 0,5408 di AgCl e da gr. 0,2954 di AgJ.

Deducemmo la formula $C_4H_4O_2Cl_3J$:

	trovato	calcolato
C %	14,83	15,11
H „	1,47	1,25
Cl „	33,26	33,54
J „	39,68	40,00

Rappresenteremo questo prodotto colla formula:

```
CCl3
 |  O — CO — CH3
 C <
 |  J
 H
```

e lo chiameremo col nome ufficiale: *acetato di αβββ jodotricloroetile.*

Siena, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

---

[1] Fresenius, Anal. Chim., 1875, pag. 555.

Azione degli alcooli sul cloralio;

nota di EMILIO GABUTTI.

(*Giunta il 16 novembre 1900*)

CONTRIBUTO ALL'AZIONE DEL CLORURO DI ACETILE SUGLI ALCOOLATI DI CLORALIO.

I.

Già da tempo, per azione di alcuni alcooli primari sul cloralio, furono ottenuti composti che presero il nome generale di alcoolati di cloralio.

Di questi si conoscono il metilico ottenuto da Martius e Mendelsohn ([1]), l'etilico da Personne ([2]), l'allilico da Oglialoro ([3]), l'isoamilico e il cetilico da Jacobsen ([4]).

Io per azione dell'alcool propilico sul cloralio ho ottenuto quello propilico.

Propilato di cloralio.

Mescolai nelle quantità equimolecolari il cloralio anidro e l'alcool propilico.

La reazione cominciò spontaneamente con forte svolgimento di calore e quando questo tendeva a diminuire scaldai a bagno maria per circa mezz'ora.

Il prodotto fu sottoposto a ripetute distillazioni frazionate; la parte maggiore distillava fra 120° e 122° sotto forma di un liquido molto denso, scolorato e di un odore che ricorda un poco quello dell'alcool propilico. Questa frazione tenuta lungamente in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale non si cristallizzò ma si addensò sempre più diventando vischiosa.

([1]) Ber. 3, 445.
([2]) Jahresber, 1869, 504.
([3]) Gazz. Chim. ital., 4, 463.
([4]) Ann. 157, 244.

È insolubile nell'acqua, solubilissima invece nell'alcool e nell'etere.

La rendita fu ottima, tantochè da gr. 15 di cloralio e gr. 6,1 di alcool propilico ottenni gr. 19 circa di propilato di cloralio invece di gr. 21,1.

Come tutti i derivati del cloralio, trattato a caldo con soluzioni concentrate di soda o di potassa caustica dà cloroformio.

All'analisi elementare:

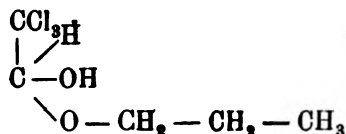
Gr. 0,3820 di sostanza, seccata col cloruro di calcio, dettero gr. 0,4016 di CO_2 e gr. 0,1520 di H_2O.

Gr. 0,2216 della stessa sostanza, dopo averli convenientemente scaldati con calce priva di cloro, dettero gr. 0,4502 di AgCl.

Donde la formula $C_5H_9O_2Cl_3$:

	trovato	calcolato
C %	28,68	28,91
H "	4,42	4,34
Cl "	51,20	51,32

A questo prodotto, per la sua origine simile a quella degli altri alcoolati di cloralio spetterà la formula:

```
CCl3 H
|  /
C —OH
 \
  O — CH2 — CH2 — CH3
```

potrà quindi riguardarsi anche come tricloacetale monopropilico e chiamarsi secondo la nomenclatura ufficiale: *etere monopropilico di βββ tricloro αα diossietano.*

Ora non essendo stata studiata l'azione degli alcooli secondari e terziari sul cloralio mi proposi di studiarla io ed ho sperimentato finora coll'alcool isopropilico e col trimetilcarbinol.

Coll'alcool isopropilico ho ottenuto l'isopropilato di cloralio, operando come per il propilato, mentre col trimetilcarbinol, anche scaldando in tubo chiuso a 150°-180°, non è avvenuta reazione ap-

parente, tantochè colla distillazione ho ricuperato il trimetilcarbinol e il cloralio.

Questo comportamento del trimetilcarbinol, che forse può essere comune anche agli altri alcooli terziari, potrebbe trovare la sua spiegazione, rispetto almeno alle condizioni in cui ho sperimentato, ammettendo che il suo ossidrile funzioni come gli ossidrili fenici, ed infatti è noto che simili prodotti di condensazione non si ottengono coi fenoli.

Isopropilato di cloralio.

L'isopropilato l'ho ottenuto, come sopra ho detto, in modo simile al propilato, e la reazione si è pure iniziata a freddo con forte sviluppo di calore.

Sottoposi pure questo prodotto alla distillazione frazionata e ne raccolsi la maggior quantità a 108°.

È un liquido scolorato e possiede un odore che ricorda quello dell'alcool isopropilico.

Immerso in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale si rapprende, a differenza dell'altro, in una massa cristallina costituita da piccoli aghi bianchi i quali si fondono a 47°.

È insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Trattato con soluzioni di soda o potassa caustica dà pure cloroformio.

La rendita fu scarsa: da gr. 10 di cloralio anidro e gr. 4 di alcool isopropilico ottenni gr. 4,2 di isopropilato di cloralio invece di gr. 14.

All'analisi elementare:

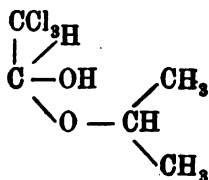
Gr. 0,3492 di sostanza, seccata sul cloruro di calcio, dettero gr. 0,3662 di CO_2 e gr. 0,1438 di H_2O.

Gr. 0,2032 della stessa sostanza, bruciati col metodo di Carius, dettero gr. 0,4200 di AgCl.

Risulta quindi la formula $C_5H_9O_2Cl_3$:

	trovato	calcolato
C %	28,60	28,91
H „	4,58	4,34
Cl „	51,14	51,32

Per analogia col modo di formazione degli altri alcoolati spetterà al prodotto la formula:

$$\begin{array}{lll} CCl_3\ H & & \\ \mid \ \diagup & & \\ C - OH & & \diagup CH_3 \\ \quad \diagdown O - & CH & \\ & \quad \diagdown & CH_3 \end{array}$$

potrà perciò riguardarsi come tricloroacetale monoisopropilico e chiamarsi secondo la nomenclatura ufficiale *etere monoisopropilico di* βββ *tricloro αα diossietàno.*

II.

Il cloruro di acetile agisce sugli alcoolati di cloralio eliminandosi acido cloridrico e legandosi il gruppo acetile all'ossigeno ossidrilico.

Tale comportamento fu già osservato da V. Meyer e Dulk [1] per l'etilato di cloralio, da Oliveri [2] per l'allilato [3].

Volli anche io vedere se analogo comportamento presentavano i due alcoolati da me ottenuti.

Azione del cloruro di acetile sul propilato di cloralio.

Furono fatti reagire nelle quantità equimolecolari il cloruro di acetile e il propilato di cloralio, mescolando gr. 7,6 del primo con gr. 19 del secondo.

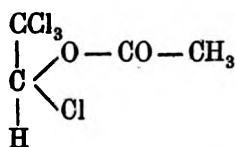
La reazione si iniziò già a freddo con produzione di calore e svolgimento di acido cloridrico, e fu completata riscaldando la massa a bagno maria per circa mezz'ora, quanto fu necessario perchè cessasse lo sviluppo dell'acido cloridrico.

Il prodotto, venne lavato con acqua, seccato con cloruro di calcio, e sottoposto alla distillazione frazionata.

(1) Ann. 171, 69.
(2) Gazz. Chim. ital., 14, 18.

Si raccolsero così due porzioni, una che distillava fra 100^0 e 120^0, l'altra che distellava al di sopra di 189^0.

Quest'ultima per il suo odore caratteristico venne riconosciuta come cloruro di acetilcloralio:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ \mid \\ C \begin{array}{l} \diagup O - CO - CH_3 \\ \diagdown Cl \end{array} \\ \mid \\ H \end{array}$$

già ottenuto da V. Meyer e Dulk [1] e ciò fu confermato da una determinazione di cloro che fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2632 di sostanza, seccata con cloruro di calcio e bruciati col metodo di Carius, fornirono gr. 0,6554 di AgCl, quindi per $C_4H_4O_2Cl_4$.

	trovato	calcolato
Cl %	62,54	62,83

Dalla porzione poi raccolta fra 100^0 e 120^0 furono separate colla distillazione frazionata due quantità di liquido scolorato, una, la maggiore, bollente a 100^0-102^0 e l'altra bollente a 114^0-116^0 rimanendo un piccolo residuo brunastro vischioso.

La prima di queste, scaldata convenientemente con sodio, ecc. risultò esente di cloro; era acetato di propile con cui corrispondeva per il punto di ebullizione e per l'odore.

La seconda porzione venne sottoposta all'analisi e dette i risultati seguenti:

Gr. 0, 4022 di sostanza, seccati con cloruro di calcio, dettero gr. 0,4946 di CO_2 e gr. 0,1664 di H_2O.

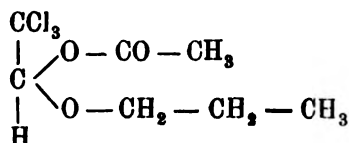
Gr. 0,2502 della stessa sostanza, trattati col metodo alla calce, dettero gr. 0,4302 di AgCl.

Donde la formula $C_7H_{11}O_3Cl_3$:

	trovato	calcolato
C %	33,54	33,66
H „	4,60	4,45
Cl „	42,53	42,68

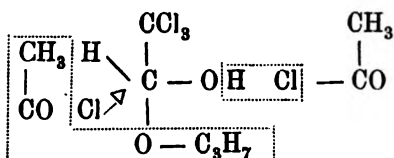
(1) Ann. 171-67.

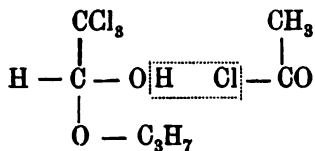
A questo composto, per il suo comodo di formazione e per l'analogia con i già noti prodotti etilico ed allilico spetterà la formula:

```
CCl3
|  /O — CO — CH3
C <
|  \O — CH2 — CH2 — CH3
H
```

Esso è un liquido scolorato, insolubile nell' acqua, solubilissimo invece nell' alcool e nell' etere e possiede un odore grato che ricorda quello dell'acido acetico.

Potrà chiamarsi propilato di acetilcloralio o assegnargli il nome ufficiale di *monoacetato dell' etere monopropilico del* βββ *tricloro αα diossietano.*

Da questi resultati emerge che il cloruro di acetile agendo sul propilato di cloralio in parte dà luogo a cloruro di acetilcloralio, ad acetato di propile e ad acido cloridrico, secondo lo schema seguente:

```
                CCl3               CH3
CH3 | H \        |                  |
 |        \ C — O | H   Cl |  — CO
CO  | Cl /      |
                O — C3H7
```

e in parte al propilato di acetelcloralio secondo quest'altro schema:

```
      CCl3                 CH3
       |                    |
H — C — O | H    Cl | — CO
       |
       O — C3H7
```

In modo analogo ho cercato di preparare anche gl' isopropilati di acetilcloralio, però finora, come prodotto definitivo della reazione,

ho ottenuto soltanto acetato d' isopropile che ho riconosciuto, sia all'odore, sia al punto di ebullizione 88°-93° (B. 736). L'acetato di isopropile puro, secondo Friedel [1] bolle a pressione normale a 90°-93°.

Siena — Laboratorio di Chim. generale della R. Università — Novembre 1900.

[1] Ann. 124-327.

Prezzo di ogni fascicolo separato L. 4.

ANNO XXXI, 1901. (Parte I) FASCICOLO II.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Avvertenze: — 1°. Non si darà corso ad alcun reclamo per mancata recezione, che perverrà oltre il mese dalla pubblicazione del fascicolo al quale si riferisce; — 2°. Per dare corso alla richiesta di cambiamento d'indirizzo, occorre accompagnarvi la fascetta con la quale si riceve il fascicolo.

ROMA
presso
LA DIREZIONE DELLA «GAZZETTA CHIMICA»
Via Panisperna, 89.

Pubblicato 28 Aprile 190[illegible].

Prezzo di abbonamento L. 30 all'anno

Abbonamento per l'estero L. 34 all'anno

ELENCO DEGLI ABBONATI

CHE HANNO PAGATO PEL 1901

1. Prof. Arata — Buenos Aires.
2. Oficina Quimica Municipal — Buenos Aires.
3. Prof. Angeli — Palermo.
4. Prof. Piccini — Firenze.
5. Carlo Erba — Milano.
6. R. Istituto Tecnico — Treviso.
7. R. Istituto Tecnico — Verona.
8. Prof. Gucci — Siena.
9. Lab.° di Chimica Generale — Siena.
10. Prof. Clève — Upsala.
11. Prof. Valente — Sassari.
12. Lab.° di Chimica Generale — Cagliari.
13. Prof. Goldschmidt — Praga.
14. Prof. Errera — Messina.
15. Lab.° di Chimica Generale — Messina.
16. R. Istituto Tecnico — Reggio Emilia.
17. Prof. Franchimont — Leida.
18. R. Istituto Tecnico — Modica.
19. R. Istituto Tecnico — Cagliari.
20. Prof. Wislicenus — Wurzburg.
21. Lab.° Chimico Municipale — Venezia.
22. Prof. Ciotto — Padova.
23. Lab.° di Chimica Generale — Genova.
24. R. Istituto Tecnico — Girgenti.
25. Prof. Funaro — Livorno.

Hanno inoltre pagato pel 1900:

65. Laboratorio Chimico — Urbino.
66. R. Istituto Tecnico — Chieti.
67. Lab.° di Chimica farmaceutica — Padova.

Contributo alla conoscenza di alcuni acidi inorganici;

nota di A. MIOLATI e E. MASCETTI.

(Giunta il 29 ottobre 1900)

Le ricerche seguenti furono istituite allo scopo di spiegare, colla scorta di alcuni esempi sperimentali, una proprietà particolare delle soluzioni acquose di tetracloruro di platino.

Kohlrausch, *Wagner*, *Hittorf* e più recentemente ed in modo diffuso uno di noi (1) hanno dimostrato che le soluzioni acquose di tetracloruro di platino si comportano come se contenessero un acido disciolto.

Corrispondentemente a questo fatto uno di noi ha trovato che le suddette soluzioni si lasciano titolare abbastanza nettamente, per quanto lo permette il loro colore, per mezzo dell'idrato sodico o dell'idrato baritico e della fenolftaleina come indicatore.

La colorazione rossa, caretteristica dei sali della fenolftaleina, si mostra quando ad una molecola di $PtCl_4$ si sono aggiunte due molecole di idrato sodico o una di idrato baritico. Da ciò dovevasi dedurre che in soluzione era contenuto un acido bibasico; conclusione che trovava appoggio anche in altri fatti e principalmente nella formazione di sali; quello sodico in soluzione, quello d'argento, di tallio e di piombo allo stato solido.

Onde vieppiù confermare i risultati ottenuti uno di noi ricorse ad un altro metodo di titolazione delle soluzioni acquose di $PtCl_4$, servendosi della resistenza elettrica come indicatore: egli ha investigato cioè come cambiava la conducibilità elettrica delle soluzioni, che insieme alla stessa quantità di $PtCl_4$ contenevano una quantità sempre crescente di una base; in altri termini egli seguì esattamente passo passo, mediante la conducibilità elettrica, il processo di neutralizzazione dell'acido contenuto nelle soluzioni di tetracloruro di platino.

Sebbene il risultato di questo studio fosse quello che teoricamente dovevasi aspettare, pure fu creduto opportuno di istituire, non avendo trovato nella letteratura chimica altri fatti analoghi,

(1) *A. Miolati*, Zeitsch. f. anorg. Chemie. XXII, 445.

alcune ricerche sulla neutralizzazione di alcuni acidi inorganici polibasici usando appunto il metodo sopra accennato, che fu adoperato si può dire per la prima volta da *Kohlrausch* (1).

Guardiamo, colla scorta della nuova teoria delle soluzioni, se possiamo farci un concetto del processo.

L'aggiunta di una base forte ad un acido monovalente forte (lo stesso vale per il processo inverso) deve, come è manifesto, diminuire il potere conduttore dell'elettrolita primitivo, poichè gli ioni OH ed H mobilissimi spariscono in seguito a formazione d'acqua, mentre gli ioni poco mobili, il iono acido ed il iono metallico rimangono. Negli acidi forti monovalenti il momento esatto della neutralizzazione sarà perciò nettamente marcato dal più piccolo potere conduttore. Così si comportano infatti l'acido cloridrico e l'acido nitrico studiati già da moltissimo tempo da Kohlrausch. Sia ora invece l'acido molto debole e perciò pochissimo dissociato e quindi poco conduttore, come ad es. l'acido acetico; allora l'aggiunta di una base forte deve fare aumentare di molto il potere conduttore del liquido risultante perchè per la formazione del sale, che è molto dissociato, il numero dei veicoli che servono al trasporto della elettricità è di molto aumentato. Il punto della neutralizzazione non sarà perciò caratterizzato in questo caso da un minimo di conducibilità; ma in generale dal punto neutro in poi; l'aumento della conducibilità, che sarà cagionato da una determinata quantità di base aggiunta mostrerà un valore differente da quello di prima e precisamente sarà maggiore perchè aggiungendo ora l'alcali rimangono nella soluzione gli ioni ossidrili che tra gli anioni hanno la più forte velocità d'emigrazione. Nella rappresentazione grafica del processo, nel punto di neutralizzazione si dovrà notare perciò un cambiamento di direzione della linea che segna la modificazione della conducibilità. L'esperienze di *Daniele Berthelot* (2) hanno dimostrato che l'acido acetico si comporta appunto così.

Consideriamo ora anche il comportamento degli acidi bibasici, cercando di prevedere e di caratterizzare i diversi casi limiti. Questo è facile se teniamo presente il comportamento crioscopico ed il potere conduttore dei diversi acidi bibasici.

(1) Wied. Ann. (1885), 26, 225

(2) Annales de chimie et physique (1891), [6], 24, 19.

Così, in modo un pò grossolano, si può immaginare che un acido bibasico si comporti come l'unione:

a) di due acidi monobasici forti p. es. l'acido solforico, oppure come l'unione;

b) di due acidi monobasici deboli. I risultati da noi ottenuti dimostreranno che l'acido tellurico sarebbe un esempio di acido bibasico debolmente dissociato. Finalmente:

c) come se fosse formato da un acido forte e da uno debole, come p. es. l'acido solforoso.

Tanto per intendersi si chiameranno gli acidi di tipo *a*) acidi forti, del tipo *b*) acidi deboli, del tipo *c*) acidi misti.

Se ambedue gli atomi di idrogeno sostituibili degli acidi bibasici sono fortemente dissociati, cioè se i valori di **i** si avvicinano a 3, per l'aggiunta successiva di un alcali all'acido bibasico si osserverà un minimo del potere conduttore precisamente quando si sarà aggiunto all'acido due equivalenti di alcali. Così si comportano, secondo *W. R. Whitney* (1) l'acido solforico, e secondo le determinazioni da noi eseguite anche l'acido selenico. Quando invece ambedue gli idrogeni acidi sostituibili sono molto poco dissociati, vale a dire quando i valori di **i** sono poco discosti dall'unità, il comportamento sarà simile a quello di un acido monobasico debole, vi sarà cioè un aumento della conducibilità. Nella rappresentazione grafica dei valori della conducibilità si dovrebbero osservare due cambiamenti di direzione corrispondenti alla formazione del sale acido e del sale neutro.

Però gli acidi polibasici inorganici deboli da noi studiati (tellurico, borico, arsenioso) hanno da un lato la tendenza a polimerizzarsi, dall'altro danno dei sali sui quali l'acqua agisce da idrolizzante; ne consegue che la neutralizzazione di questi acidi con un alcali, studiata nel modo come si è detto, non può dare risultati molto perspicui. Come sarà mostrato in appresso si possono ciò non ostante avere risultati soddisfacenti studiando il processo inverso.

L'ultimo caso limite possibile, che pare essere tra gli acidi bibasici inorganici anche il più frequente, vien rappresentato da que-

(1) Zeitsch. f. physik. Chemie 20, 45.

gli acidi per i quali i valori di i s'aggirano intorno a 2, cioè da quegli acidi per i quali uno soltanto degli atomi d'idrogeno è fortemente dissociato elettroliticamente, mentre l'altro possiede proprietà acide deboli. In questo caso si osserverà per l'aggiunta di un alcali un minimo del potere conduttore quando all'acido sarà stata aggiunta una molecola di alcali, poi un aumento con una discontinuità corrispondente alla formazione del sale neutro. D. Berthelot ha mostrato che per esempio l'acido fosforico [1] si comporta in questa maniera, come pure, secondo le misure fatte da uno di noi, l'acido contenuto nelle soluzioni di tetracloruro di platino.

Questi sarebbero i diversi casi limite che si possono osservare nella neutralizzazione degli acidi bibasici con una base forte.

Se invece la base che si adopera è una base debole p. es. l'ammoniaca, non così debole però che l'acqua ne possa fortemente idrolizzare i sali (come p. es. sarebbe se si adoperassero le basi aromatiche) bisogna allora tener presente un altro fatto. Nella prima parte del processo di neutralizzazione, fintanto cioè che l'acido non è completamente saturo si avrà un cambiamento delle resistenze elettriche analogo, tanto usando una base forte quanto una base debole e precisamente perchè l'aggiunta tanto dell'una quanto dell'altra produce la formazione del sale e come è noto tutti i sali sono presso a poco egualmente dissociati.

Dopo aver raggiunto però il punto neutro, un eccesso di base forte o di base debole deve avere necessariamente un effetto diverso sulla conducibilità elettrica, e ciò perchè aggiungendo una base forte si aggiungono molecole attive, molecole che prendono parte al trasporto della corrente, mentre nel caso inverso, no. In quest'ultimo caso la conducibilità delle soluzioni dopo aver raggiunto il punto della completa neutralizzazione, resterà pressochè costante, e nella rappresentazione grafica si avrà perciò un cambiamento brusco nella direzione della linea rappresentante l'andamento della neutralizzazione.

Nella scelta degli acidi polibasici da noi studiati, ci siamo attenuti specialmente a quelli che potevano presentare qualche anomalia. In questa scelta e tanto più nella discussione dei risultati abbiamo tenuto sempre presente anche due altri fatti dipendenti

(1) Annales de Chimie et physique (1893) 28, 5.

dallo stato di dissociazione degli acidi, cioè il comportamento degli acidi di fronte agli indicatori ed il comportamento termico degli acidi nella neutralizzazione.

Dei numerosi indicatori in uso abbiamo considerato soltanto la fenolftaleina ed il metilarancio, che fra gli indicatori rappresentano due casi estremi: la fenolftaleina è un acido debolissimo e quindi atto alla titolazione di acidi deboli come l'acetico; non però di acidi debolissimi come il carbonico; il metilarancio invece è un acido abbastanza forte e non può quindi servire alla titolazione di acidi quali l'acetico, ma soltanto di acidi forti quali il cloridrico ed il solforico.

Ora fu osservato che l'acido fosforico mostra una diversa basicità a seconda dell'indicatore che viene usato (1); e precisamente col metilarancio l'acido fosforico è monobasico, colla fenolftaleina bibasico. Esiste perciò un parallelismo fra la titolazione dell'acido fosforico ed il fenomeno della neutralizzazione studiata per mezzo della conducibilità elettrica. Come fu detto sopra l'acido fosforico avrebbe soltanto un idrogeno fortemente dissociato, quello che si lascia titolare usando il metilarancio, un secondo idrogeno debolmente dissociato che si lascierebbe titolare colle basi usando la fenolftaleina, il terzo idrogeno non sarebbe affatto dissociato.

Non vogliamo qui parlare ora dei fenomeni termici che si osservano nella neutralizzazione degli acidi riserbandoci di farlo, quando sarà necessario, volta per volta.

Le determinazioni vennero fatte nel modo seguente:

Per ogni acido si preparava una serie di soluzioni che contenevano tutte in 25 ccm. la medesima quantità di acido ed una data quantità di alcali diversa per ogni soluzione e dall'una altra sempre crescente. Si aggiungeva perciò ad 1 o 2 ccm. di una soluzione di acido, di cui si determinava il titolo per analisi, un dato numero di centimetri cubici di una soluzione $^1/_{50}$ oppure $^1/_{100}$ norm. di idrato potassico o di ammoniaca e si portava poi il volume a 25 ccm.

Di queste soluzioni si determinava la conducibilità elettrica specifica a 25° usando i metodi noti. I valori della conducibilità dati in questa memoria sono tutti espressi in unità Ohm. Se per ra-

(1) *Joly*. Annales chim. et phys, [6e], 5. 137 (1885).
Engel. Ibidem [6e], 8, 578 (1886).
Geissler. Pharm. Centralblatt, 15, 145 (1894).

gioni di confronto si fece uso di valori di altri sperimentatori dati in unità Siemens, questi furono trasformati in Ohms moltiplicando pel fattore 1,066 determinato da Kohlransch per la trasformazione dei valori trovati col procedimento consigliato da Ostwald.

Gli acidi studiati furono i seguenti:

1	Acido solforoso
2	„ selenioso
3	„ selenico
4	„ tellurico
5	„ cromico
6	„ arsenico
7	„ fosforoso
8	„ arsenioso
9	„ borico
10	„ jodico
11	„ perjodico

1°. Acido Solforoso.

L'acido solforoso è bibasico, dà due serie di sali semplici, i neutri aventi la formola R_2SO_3 e gli acidi a cui si attribuisce la formola $RHS.O_3$.

L'acido solforoso libero, o per dir meglio la soluzione acquosa di SO_2, che si comporta come se contenesse l'acido H_2SO_3, si può titolare con gli alcali adoperando come indicatore tanto la fenolftaleina quanto il metilarancio. Col primo indicatore però il viraggio avviene dopo aver aggiunto due molecole di alcali per una di H_2SO_3, mentre col secondo già dopo l'aggiunta di una sola molecola [1].

Dalle misure di conducibilità elettrica fatte da Ostwald [2] e ripetute da Barth [3] risulta che l'acido solforoso si comporta elettricamente come un acido monobasico, cioè esso si dissocia in soluzione negli ioni H ed HSO_3. I sali acidi, secondo Barth, si dis-

[1] *Lunge*, Dingl. polytech. Journal 250, 230.
Thomson. Chem. News, 47, 136.

[2] Journ. f. prak. Chemie [2] 32, 314.

[3] Zeitsch. f. physik. Chem. 9, 176.

socierebbero in modo analogo p. es. K e HSO_3, però le sue misure di conducibilità elettrica potrebbero secondo noi essere altrimenti interpretate onde porle in armonia con altri fatti noti e con altre osservazioni da noi fatte durante il corso di queste esperienze.

I valori ottenuti da Barth per il bisolfito sodico e per il bisolfito potassico sono i seguenti:

	$v =$	32	64	128	256	512	1024
$HNaSO_3$	$\mu =$	86,2	90,3	94,6	98,6	102,1	105,3
$HKSO_3$	$\mu =$	108,6	113,5	118,0	122,3	126,4	129,8

$$HNaSO_3 \,.\, \Delta = 19,1$$
$$HKSO_3 \,.\, \Delta = 21,2$$

Il Barth trova naturalmente che la conducibilità elettrica di questi bisolfiti non è paragonabile a quella di altri sali acidi, perchè la differenza $\mu_{1024} - \mu_{32}$ è troppo piccola in confronto a quella che mostrano p. es. i composti:

	μ_{1024}	—	μ_{32}	=	Λ
$KH(JO_3)_2$	473	—	385,8	=	87,2
$KHSO_4$	530,8	—	339,5	=	191.3
$KHFl$	272,1	—	130,3	=	141,8
$NaHSO_4$	513,0	—	311,9	=	201,1

Egli ammette perciò pei bisolfiti una dissociazione in due ioni Me ed (HSO_3). Le differenze osservate $\Delta = 19,1$ pel bisolfito sodico e $\Lambda = 21,2$ pel sale potassico, sono però troppo elevate per sali che si dissociassero secondo il suddetto sistema; queste differenze dovrebbero essere in questo caso di circa 10 unità, come è risultato da numerose esperienze. Per spiegare quest'anomalia il Barth ammette senz'altro che nelle soluzioni diluite da lui studiate sia avvenuta un'ossidazione del bisolfito, non curandosi di dimostrare la preferenza dell'acido solforico, nè di confermare p. es. con esperienze crioscopiche, ch'egli fece poi per i solfiti neutri, che la soluzione conteneva realmente due ioni.

Alle conclusioni del Barth si può opporre prima di tutto che,

se le soluzioni contenessero un sale acido dovrebbero mostrare una differenza tra le conducibilità per $v = 32$ e $v = 1024$ l. molto superiore di quella che realmente mostrano. Nè varrebbe opporre che l' acido solforoso libero si comporta alla conducibilità come acido monobasico, vale a dire che uno dei suoi idrogeni sostituibili da metalli non prende parte al trasporto della elettricità, perchè negli esempi di sali acidi da noi citati sopra vi è il fluoruro acido di potassio che mostra una differenza molto forte $\mu_{1024} - \mu_{32} = 272{,}1 - 130{,}3 = 141{,}8$ malgrado che l'acido fluoridrico conduca molto meno e sia quindi molto meno dissociato dell' acido solforoso. Le differenze osservate da Barth sono quelle che si dovrebbero aspettare quando si ammettesse che esistessero in soluzione i pirosolfiti $S_2O_5Me_2$ cioè i sali neutri di un acido bisolforoso. Questa ipotesi non solo sarebbe d' accordo colla regola delle valenze di Ostwald, ma verrebbe anche confermata da altri fatti.

Dai valori della conducibilità elettrica per una diluizione finita è possibile, per mezzo di una tabellina data dal Bredig [1], di calcolare la conducibilità a diluizione infinita che deve essere costante: basta aggiungere ai valori μ_v, a seconda del prodotto della valenza dell'anione e del catione, una data quantità.

Ora, addizionando ai valori ottenuti da Barth le costanti date per i sali binari, come sarebbero secondo lui i bisolfiti, non si ottengono per μ_∞ dei valori presso a poco costanti.

Bisolfito sodico.

v	μ_v	μ_∞
32	86,2 + 14,9	= 101,1
64	90,3 + 11,7	= 102,0
128	94,6 + 8,5	= 103,1
256	98,6 + 5,4	= 104,0
512	102,1 + 4,3	= 106,4
1024	105,3 + 3,2	= 108,5

Pel sale potassico :

(1) Zeit. f. physik. Chemie 13, 198.

Bisolfito potassico.

v	μ_v	μ_∞
32	108,6 + 14,9 =	123,5
64	113,5 + 11,7 =	125,2
128	118,0 + 8,5 =	126,5
256	122,3 + 6,4 =	128,7
512	126,4 + 4,3 =	130,7
1024	129,8 + 3,2 =	133,0

Come si vede i valori calcolati per μ_∞ ammontano gradatamente, mentre se si calcolano considerando i bisolfiti come sali ternari si ottengono numeri assai più concordanti:

Bisolfito sodico.

v	μ_v	μ_∞
32	86,2 + 26,6 =	112,8
64	90,3 + 22,4 =	112,7
128	94,6 + 17,0 =	111,6
256	98,6 + 12,8 =	111,4
512	102,1 + 8,5 =	110,1
1024	105,3 + 6,4 =	111,7
	Media	111,7

Bisolfito potassico.

v	μ_v	μ_∞
32	108,6 + 26,6 =	135,2
64	113,5 + 22,4 =	135,9
128	118,0 + 17,0 =	135,0
256	122,3 + 12,8 =	135,1
512	126,4 + 8,5 =	134,9
1024	129,8 + 6,4 =	136,2
	Media	135,4

Dai valori μ_∞ del sale sodico e del sale potassico si può calcolare la velocità di emigrazione dell'anione deducendo da μ_∞ quella del catione corrispondente:

$$111{,}7 - 52{,}4 = 59{,}3$$
$$135{,}4 - 75{,}2 = 60{,}2.$$

Con quanto si venne esponendo sulla natura dei bisolfiti alcalini s'accordano in parte anche le osservazioni calorimetriche di M. Berthelot [1].

Secondo quest'egregio autore il bisolfito potassico disciolto, recentemente preparato, sviluppa con un equivalente d'idrato potassico diluito + 15,2 cal.

Ma se si porta il liquido a 100^0, oppure se lo si conserva durante qualche tempo, prima di trattarlo con idrato potassico diluito, si ottiene soltanto uno sviluppo di + 12,9 cal.

Il bisolfito iniziale $HKSO_3$, contenuto in principio nella soluzione, si è trasformato, in seno alla soluzione stessa in metasolfito o pirosolfito sviluppando 2,6 cal.

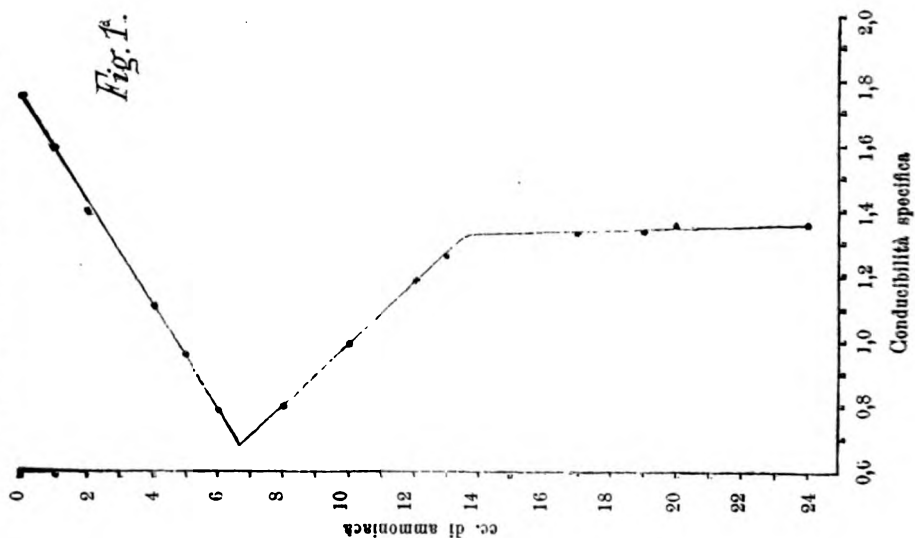
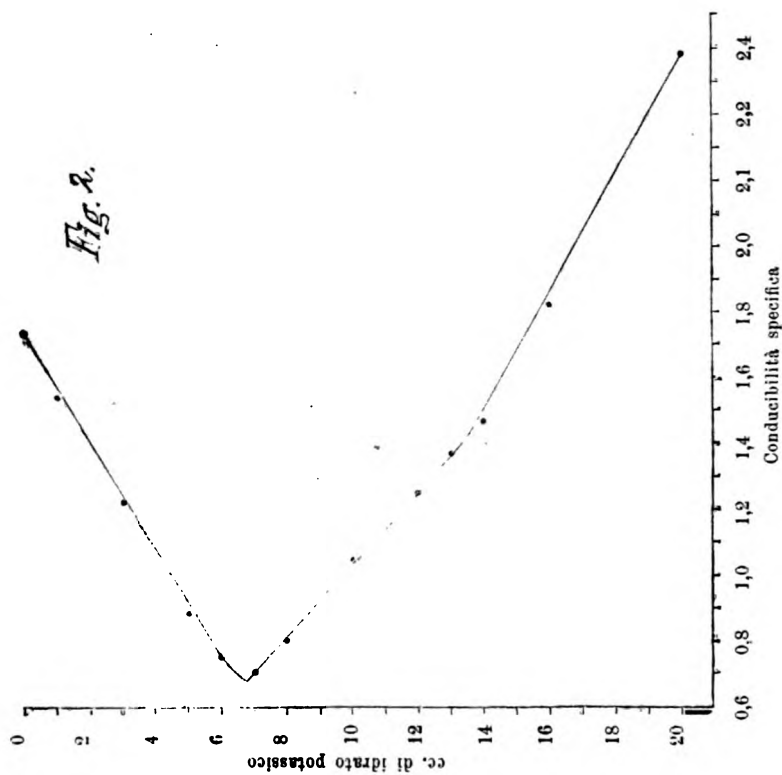
Il bisolfito sodico propriamente detto HSO_3Na, secondo Berthelot, non parrebbe esistere a temperatura ordinaria, le soluzioni conterrebbero a tutta prima già del pirosolfito.

Noi abbiamo studiato l'andamento della neutralizzazione delle soluzioni di acido solforoso preparate di fresco, usando come basi l'idrato potassico e l'ammoniaca.

1 ccm. della soluzione di H_2SO_3 veniva neutralizzata, adoperando come indicatore il metilarancio, da ccm. 6,7 di alcali $^1/_{50}$ normale.

[1] Ann. de Chimie et physique [6], III, 242 (1884).

ccm d'alcali $^{1}/_{50}$ nor.	NH_3 λ	KOH λ	Mol. d'alcali per una d'acido
0	1,74	1,74	0,00
1	1,58	1,54	0,15
2	1,38	—	0,30
3	—	1,22	0,45
4	1,09	—	0,60
5	0,952	0,881	0,75
6	0,782	0,755	0,90
7	—	0,704	1,05
8	0,794	0,800	1,19
10	0,984	1.05	1,49
12	1,18	1,25	1,79
13	1,25	1,37	1,94
14	—	1,47	2,09
16	—	1,82	2,39
17	1,33	—	2,54
19	1,33	—	2,84
20	1,35	2,57	2,98
24	1,36	—	3,58

Acido solforoso ed ammoniaca.
Fig. 1a.
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24
cc. di ammoniaca
0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0
Conducibilità specifica
Acido solforoso ed idrato potassico.
Fig. 2.
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
cc. di idrato potassico
0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0 2,1 2,2 2,4
Conducibilità specifica

Lo studio della neutralizzazione mediante l'idrato sodico non fu fatto avendo osservato che l'idrato potassico, base forte, e l'ammoniaca, base debole, mostrano l'identico comportamento rispetto a questo acido.

Riassumendo quanto si è detto sull'acido solforoso, diremo che:

L'andamento delle neutralizzazioni dimostra che l'acido solforoso è un acido bibasico a funzione mista, lo che poi è confermato dalla conducibilità elettrica dell'acido libero.

I sali acidi sono da ritenersi o derivati da un acido bisolforoso $Me_2S_2O_5$ o aventi formola doppia. Questi sali acidi verrebbero subito trasformati in sali neutri da un eccesso di alcali.

2.° Acido Selenioso.

Analogo completamente al solforoso è l'acido selenioso. È un acido bibasico perchè dà sali della sua forma X_2SeO_3, ma mostra, secondo Ostuald una conducibilità analoga a quella di un acido monobasico poichè se si volesse riferirla invece che al peso molecolare all'equivalente, i numeri che si otterrebbero non potrebbero confrontarsi con quelli di altri acidi.

Quest'acido oltre ai sali neutri X_2SeO_3 dà anche i sali acidi corrispondenti ai bisolfiti ed ai quali si attribuisce la formola $XHSeO_3$, e sali contenenti due molecole di anidride seleniosa per un equivalente metallico $KH_3Se_2O_6$, Li $H_3Se_2O_6$, (NH_4) $H_3Se_2O_6$.

Non esistono misure di conducibilità elettrica di seleniti neutri od acidi. Abbiamo perciò voluto riempire questa lacuna.

Le soluzioni, contenenti in 32 litri il peso di $^1/_2$ Na_2SeO_3 o $NaHSeO_3$ in grammi, furono preparate mescolando le quantità opportune di una soluzione di anidride seleniosa di cui si conosceva il titolo, con idrato sodico titolato. Il titolo delle soluzioni d'acido selenioso fu stabilito acidimetricamente. Usando il metilarancio una molecola di alcali corrisponde ad una di acido, ciò che si stabilì sciogliendo una data quantità di anidride seleniosa e poi titolando. Usando invece la fenolftaleina si ottiene la colorazione rossa un po' prima che ad una molecola di acido siansi aggiunte due molecole di alcali.

I numeri sottoriferiti sono le medie di diverse serie di determinazioni fatte con soluzioni indipendenti:

Selenito sodico $\frac{1}{2}$ Na_2SeO_3.

v	μ	
32	85,87	
64	92,45	
128	96,35	$\mu_\infty = 112,6$
256	99,44	$\Delta = 19,1$
512	102,9	
1024	105,0	

Come si vede, i valori ottenuti pel selenito sodico neutro sono normali, quelli cioè che si dovrebbero aspettare pel sale neutro di un acido bibasico.

Biselenito sodico.

v	μ	
32	79,42	
64	84,15	
128	89,52	
256	92,91	$\mu_\infty = 106$
512	96,71	$\Delta = 21,1$
1024	100,5	

I valori del biselenito sodico sono analoghi a quelli citati più sopra per i bisolfiti. Più che il comportamento di un sale acido i biseleniti mostrano quella di un sale neutro di un acido bibasico. In favore di ciò parla la differenza $\mu_{1024} - \mu_{32} = 21,1$ e il calcolo della conducibilità a diluizione infinita in base ai numeri ottenuti. Nel caso dei biseleniti è più difficile di parlare di ossidazione delle soluzioni per spiegare l'aumento troppo rapido dei valori della conducibilità. Noi dobbiamo perciò attribuire ai biseleniti una formola capace di spiegare questo loro caratteristico comportamento e considerarli precisamente come:

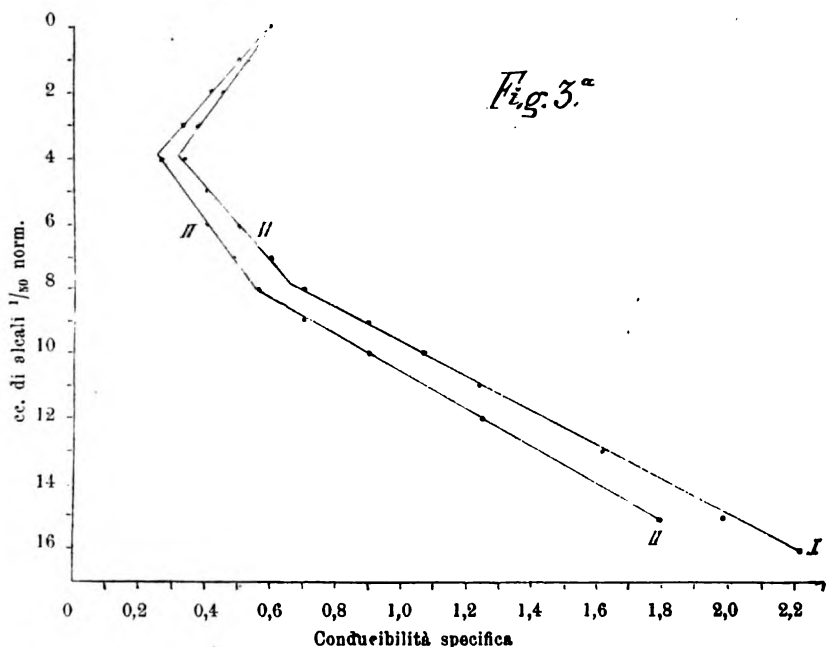
$$X_2Se_2O_5 \text{ oppure } (SeO_3H)_2X_2.$$

L'andamento della neutralizzazione studiato coll'idrato potassico

e coll' idrato sodico fu quello che in realtà doveva prevedersi da quanto si disse più sopra. Si ha il minimo di conducibilità colla formazione del biselenito, precisamente come per l'acido solforoso.

1ª *Soluzione.* — 5 ccm. di questa soluzione venivano neutralizzati con 19,5 ccm. di idrato sodico $^1/_{50}$ norm. usando il metilarancio come indicatore.

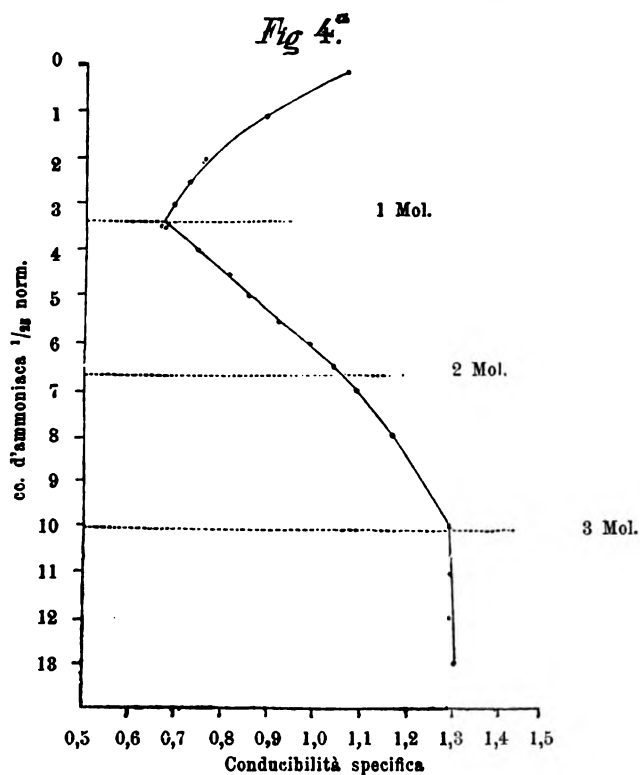
Le soluzioni esaminate contenevano 1 ccm. di questa soluzione.

ccm. di alcali $^1/_{50}$ aggiunti	KOH λ	NaOH λ	Mol. di alcali per una di SeO_2
0	0,610	0,610	0,000
1	0,534	0,500	0,256
2	0,451	0,417	0,513
3	0,376	0,336	0,767
4	0,339	0,265	1,026
5	0,407	—	1,280
6	0,503	0,405	1,434
7	0,596	0,485	1,794
8	0,706	0,562	2,052
9	0,897	0,695	2,306
10	1,07	0,893	2,564
11	1,24	—	2,820
12	—	1,25	3,077
13	1,61	—	3,333
15	1,99	1,79	3,846
16	2,22	—	4,102

2ª *Soluzione*. — Conteneva gr. 1,7278 di H_2SeO_3 in 100 ccm.

Si adoperò 1 ccm. di questa soluzione e ammoniaca $^1/_{25}$ norm. ccm. 3,35 dell'ammoniaca adoperata contenevano tanta ammoniaca che riferita alla quantità di acido selenioso disciolto in 1 ccm. corrispondeva ad una molecola.

ccm. d'NH^3n/25 aggiunti	λ	Molecole d'NH_3 per 1 mol. d'acido
0	1,07	0,000
1	0,890	0,298
2	0,755	0,597
2 $^1/_2$	0,723	0,746
3	0,689	0,895
3 $^1/_2$	0,670	1,045
4	0,738	1,194
4 $^1/_2$	0,813	1,343

ccm. d'NH^3 n/$_{25}$ aggiunti	λ	Molecole d'NH_3 per 1 mol. d'acido
5	0,850	1,492
5 $^1/_2$	0,919	1,642
6	0,988	1,791
6 $^1/_2$	1,04	1,940
7	1,09	2,089
8	1,17	2,388
10	1,30	2,985
11	1,30	3,283
12	1,30	3,582
13	1,31	3,880

Acido selenioso ed ammoniaca.

Il comportamento dell'acido selenioso con l'ammoniaca è alquanto strano. Si ha difatti, come si doveva, un minimo di conducibilità dopo che ad una molecola di acido si è aggiunta una molecola d'ammoniaca.

Era però da prevedersi che, dopo aver aggiunto la seconda molecola d'ammoniaca la conducibilità dovesse rimanere quasi costante; questa previsione però non fu confermata poichè la costanza dei valori fu soltanto raggiunta dopo aver aggiunto tre molecole di ammoniaca ad una molecola d'acido.

Anche una seconda serie d'esperienze, che qui non riportiamo ha confermato questo fatto.

La conseguenza immediata che da esso si trarrebbe è d'ammettere la formazione di un sale contenente tre equivalenti d'ammoniaca per una molecola di SeO_2. Quest'ipotesi, che troverebbe soltanto un appoggio indiretto nel comportamento dell'acido periodico, non è resa plausibile da nessun altro fatto.

Noi crediamo pertanto, almeno fino a prova contraria, più logico ammettere che qui non si tratti di un caso di salificazione, ma piuttosto che il fenomeno sia dovuto ad una dissociazione idrolitica.

Difatti, accennando al comportamento acidimetrico dell'acido selenioso, s'è detto che nella titolazione di tale acido mediante una base e la fenolftaleina, la colorazione rosa apparisce prima di aver aggiunto ad una molecola di acido due equivalenti di alcali. Questo comportamento dell'acido selenioso ci indica che il selenito neutro, sodico o potassico è in parte idrolizzato e lo sarà dunque, ed a maggior ragione, anche il selenito d'ammonio. Vale a dire che, quando ad una molecola di SeO_2 si erano aggiunte due molecole d'ammoniaca, non tutto il biselenito o selenito acido che sia, si era trasformato in selenito neutro, ma tale trasformazione era soltanto avvenuta parzialmente. Aggiungendo ancora ammoniaca la quantità idrolizzata del selenito neutro diminuisce, aumenta in conseguenza il numero delle molecole conduttrici e quindi anche la conducibilità stessa, la quale cresce finchè l'eccesso di ammoniaca è sufficiente ad annullare l'idrolisi del selenito neutro. Da questo punto in poi una nuova aggiunta d'ammoniaca farà aumentar di poco la conducibilità.

La coincidenza strana sta in ciò, che questo punto corrisponde proprio all'aggiunta di tre molecole d'ammoniaca.

Vedremo se ricerche ulteriori confermeranno questa interpretazione.

Allo scopo di confronto abbiamo tentato di studiare l'acido telluroso, ma la sua solubilità nell' acqua è risultata troppo esigua per poter fare delle osservazioni attendibili.

3.° Acido Selenico.

Abbiamo studiato l'acido selenico per vedere il comportamento anche di un acido bibasico, per il quale non era da prevedersi nulla di anormale.

La conducibilità elettrica dell'acido selenico è quella di un acido bibasico forte, ciocchè si accorda anche col suo comportamento acidimetrico. 5 ccm. della nostra soluzione di acido selenico consumarono ccm. 16,7 d' idrato sodico $^1/_{10}$ norm. adoperando come indicatore la fenolftaleina.

Viceversa 10 ccm. della stessa soluzione $n/_{10}$ di idrato sodico, adoperando come indicatore il metilarancio, furono neutralizzati da 3 ccm. della stessa soluzione acida, precisamente in accordo con quanto si calcola dalla proporzione

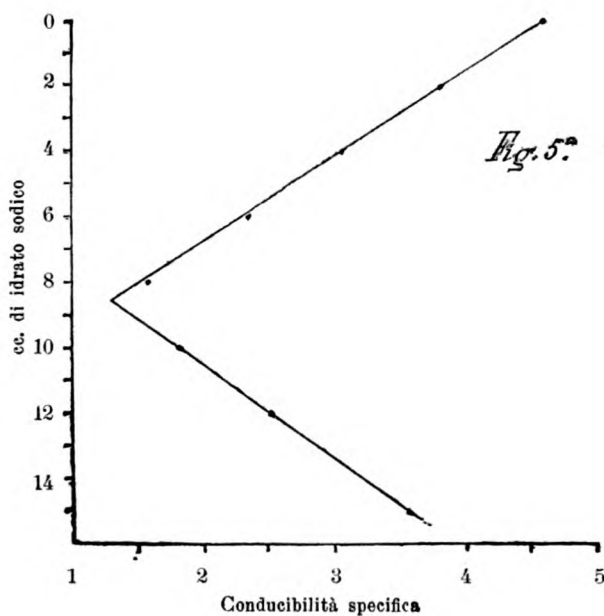
$$5 : 16,7 = x : 10.$$

Anche i valori del calore di neutralizzazione, secondo Berthelot, sono i medesimi che per l'acido solforico.

Per le determinazioni si adoperò 1 ccm. della soluzione suddetta e idrato potassico $^1/_{25}$ norm.; ccm. 8,59 di $NaOHn/_{25}$ corrispondono a 2 mol. di NaOH, riferendosi alla quantità di H_2SeO_4 contenuta in 1 ccm.

Ecco i risultati:

ccm. di NaOHn/$_{25}$ aggiunti	λ	Mol. di soda per 1 mol. di acido
0	4,59	0,000
2	3,80	0,465
4	3,05	0,931
6	2,34	1,397
8	1,58	1,862
10	1,82	2,328
12	2,51	2,793
15	3,56	3,492

Acido selenico e idrato sodico

Come si vede si ha un minimo della conducibilità soltanto quando si aggiungono due molecole di idrato sodico ad una d'acido selenico.

4.° Acido Tellurico.

È generalmente considerato analogo all' acido solforico e selenico, differenzia però di fatto moltissimo da ambedue: è debolissimo, presso a poco energico quanto l' acido carbonico o quanto l'idrogeno solforato.

Difatti, secondo K. B. Heberlein [1] non si lascia titolare con gli alcali anche adoperando la fenolftaleina come indicatore, la colorazione rossa si manifesta prima di aver aggiunto una molecola di idrato sodico per una molecola d'acido tellurico. Però, se la titolazione si fa in presenza di glicerina, come Jörgensen [2] ha fatto per l'acido borico, allora, sempre secondo le esperienze di Heberlein, il consumo di alcali corrisponde al rapporto $1NaOH : 1H_2TeO_4$.

Se nella titolazione si adopera la barite, siccome il tellurato di bario è insolubile, allora si consuma una molecola di barite per una di acido tellurico.

La conducibilità dell'acido tellurico non era finora stata determinata, i numeri da noi ottenuti hanno dimostrato la debolezza estrema di quest'acido.

La soluzione $N/_{32}$, di cui ci siamo serviti per le determinazioni, fu fatta sciogliendo una quantità pesata di $H_2TeO_4 + 2H_2O$ nella quantità necessaria d'acqua. Data la grande resistenza che le soluzioni d' acido tellurico oppongono al passaggio della corrente i numeri sottoriportati non possono considerarsi molto esatti.

Temperatura 25°.

a	μ	Idrog. solforato	Acido cianidrico
32	0,73	0,91	0,46
64	0,85	—	—
128	1,00	—	—
256	1,34	—	—
512	2,00	—	—
1024	5,00	—	—

(1) Beiträge zur Kenntniss des Tellurs. Inaug. Diss. Basel 1898.
(2) Zeitsch. f. angewandte Chemie 1897, 5.

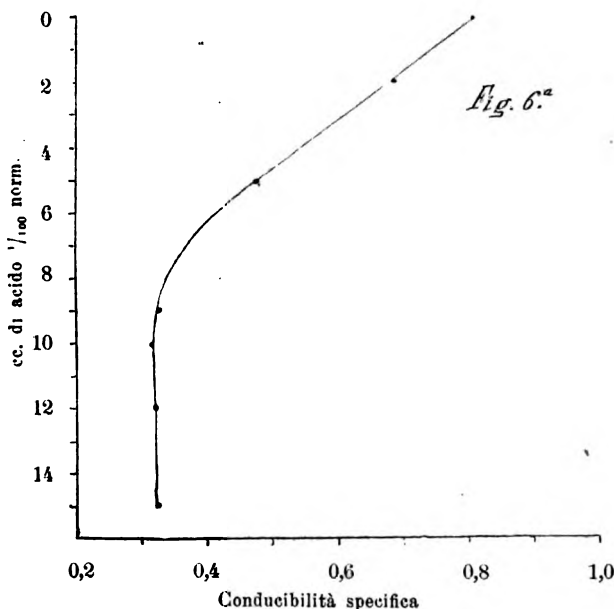
L'acido è quindi poco dissociato, cosa che è anche confermata dalle esperienze crioscopiche di Heberlein dalle quali risulta $i = 1,05$.

Le esperienze di neutralizzazione non si fecero, per ragioni sperimentali, nel modo usato per gli altri acidi fin qui trattati, ma si operò invece nel modo inverso e precisamente si aggiunse ad 1 ccm. d'idrato sodico un dato numero di centimetri cubici di soluzione $^1/_{100}$ normale di acido, portando poi il volume a 25 ccm.

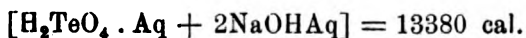
Siccome l' idrato sodico conduce molto più di un sale neutro, così aggiungendo ad esso acido tellurico si doveva osservare una diminuzione di conducibilità fintanto che tutto l'idrato sodico non fosse stato neutralizzato. L'aggiunta poi di una maggior quantità di acido tellurico avrebbe dovuto cambiar di poco la conducibilità essendo esso, come or ora fu visto, poco conduttore.

Ecco i numeri ottenuti:

ccm. d'acido $n/_{100}$ aggiunti	λ	Mol. di acido per una di NaOH
0	0,809	0,00
2	0,688	0,2
5	0,475	0,5
8	0,335	0,8
9	0,326	0,9
10	0,312	1,0
12	0,318	1,2
15	0,322	1,5

Idrato sodico e acido tellurico

I numeri surriferiti sono graficamente rappresentati nella figura VI annessa. Tanto da questa quanto da quelli si vede chiaramente che il punto neutro si ottiene quando si è aggiunto ad una molecola di idrato sodico una molecola d'acido, corrispondentemente a quanto avviene nella titolazione dell'acido tellurico in presenza di glicerina.

Anche le conclusioni che si possono dedurre dai valori, dati da Heberlein nella sua dissertazione, per il calore di neutralizzazione confermano quanto si è detto sopra.

$$[H_2TeO_4 . Aq + 2NaOHAq] = 13380 \text{ cal.}$$

Si sviluppa presso a poco tanto calore quanto neutralizzando una molecola d'acido formico o d'acido acetico con una d' idrato sodico ed un po' meno di quello che corrisponde alla formazione di una molecola d'acqua.

Da quanto si è detto crediamo si possa concludere che in soluzione acquosa si formano soltanto i bitellurati alcalini. Si trattava

di vedere se a questi sali si dovesse attribuire la formola $HXTeO_4$ oppure la formola doppia.

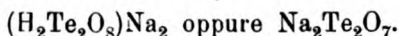
Si preparò perciò una soluzione contenente, sciolti in 32 litri, un grammo molecola di acido tellurico ed uno di idrato sodico.

I risultati ottenuti a 25⁰ sono i seguenti:

Tellurato acido di sodio.

v	μ	
32	90,65	
64	94,83	
128	98,33	
256	100,5	$\Delta = 17$
512	103,9	
1024	107,6	

La differenza $\mu_{1024} - \mu_{32} = 17$ è troppo alta per un elettrolita binario, ma al tempo stesso anche troppo bassa per un elettrolita ternario. Veramente il Walden [1] trovò per il metarsenito sodico solamente $\Delta = 18$ e per il pirotartrato sodico $\Delta = 17$ invece di circa 21; siccome la basicità dell'acido pirotartarico è sicura, così egli non si perita di ammettere per il metarsenito la formola doppia $As_2O_4Na_2$, ciò che faremo anche noi per il tellurato acido di sodio che scriveremo:

$$(H_2Te_2O_8)Na_2 \text{ oppure } Na_2Te_2O_7.$$

Anche il metaborato sodico ha un comportamento perfettamente analogo.

5.° Acido Cromico.

Quest'acido da molti è ritenuto completamente simile all' acido solforico, ma ben considerando esso ne differenzia per parecchi riguardi.

Se si pigliano in esame i valori della conducibilità elettrica dell'acido cromico si vede, dal poco aumento che essa subisce coll'aumentare della diluizione, che deve esser vicina al suo massimo.

(1) Zeitsch. f. physik. Chemie II, 51.

Questo massimo però è circa 380, cioè il valore estremo a cui si avvicinano gli acidi monobasici, mentre gli acidi bibasici che sono quasi completamente dissociati mostrano valori doppi di quello.

Questo fatto si spiega ammettendo che in soluzione, l'acido cromico libero non sia H_2CrO_4, ma $H_2Cr_2O_7$, cioè che in soluzione sia contenuto l'acido bicromico.

Questa interpretazione si accorda: 1) colla tendenza dell'acido cromico a dare facilmente i bicromati che, pel loro comportamento, non sono da paragonarsi ai bisolfati; 2) coll'eguaglianza del colore delle soluzioni dell'acido libero con quello delle soluzioni dei bicromati, corrispondenza che si estende anche ai rapporti quantitativi di assorbimento della luce [1] e finalmente, come ha dimostrato Ostwald [2] 3) col comportamento crioscopico delle soluzioni acquose dell'acido cromico.

Però, malgrado si debba ammettere che l'acido cromico sia contenuto in soluzione in forma di acido bicromico, pure bisogna riconoscere che quest'ultimo deve essere assai instabile.

Difatti, come abbiamo trovato, le soluzioni di acido cromico si lasciano titolare con gli alcali p. es. coll'idrato sodico o baritico, e se si usa come indicatore la fenolftaleina, il viraggio avviene precisamente quando si sono aggiunti due equivalenti d'alcali per una molecola di CrO_3.

Vogliamo notare incidentalmente che nel corso di alcuni studi sugli acidi fosfomolibdici, uno di noi ha trovato che le soluzioni d'acido molibdico, ottenute facendo bollire per lungo tempo l'anidride molibdica coll'acqua, titolate con idrato sodico e la fenolftaleina come indicatore, consumano un equivalente d'idrato alcalino per una molecola di MoO_3, come se nelle soluzioni fosse contenuto un acido bimolibdico $H_2Mo_2O_7$ analogo al bicromico. Come s'è visto precedentemente anche l'acido tellurico si comporta alla titolazione come monobasico ed i bitellurati, che hanno probabilmente formola doppia, sono i sali stabili in soluzione acquosa.

A conferma della poca stabilità dell'acido bicromico $H_2Cr_2O_7$ sta anche il fatto che i suoi sali neutri, i bicromati non sono stabili

(1) H. Settegast. Wied. Ann. 7, 242 (1879).

(2) Zeitsch. f. physik. Chemie 2, 78.

in diluizioni forti, come le misure fatte da P. Walden [1] lo stanno a dimostrare.

Si ha quindi per l'acido cromico un caso alquanto complicato; da una parte i cromati alcalini neutri Me_2CrO_4 hanno reazione alcalina, d'altra i bicromati neutri si decompongono in soluzione diluita.

I cromati acidi del tipo $MeHCrO_4$ dovrebbero essere perciò uno dei prodotti di decomposizione dei due sali neutri citati.

È da ricordarsi che due soluzioni equivalenti, una preparata col bicromato sodico, l'altra aggiungendo ad una molecola di CrO_3 una di alcali si comportano completamente allo stesso modo.

La neutralizzazione delle soluzioni di acidocromico fu da noi studiata coll'idrato sodico e con l'ammoniaca $^1/_{50}$ normali.

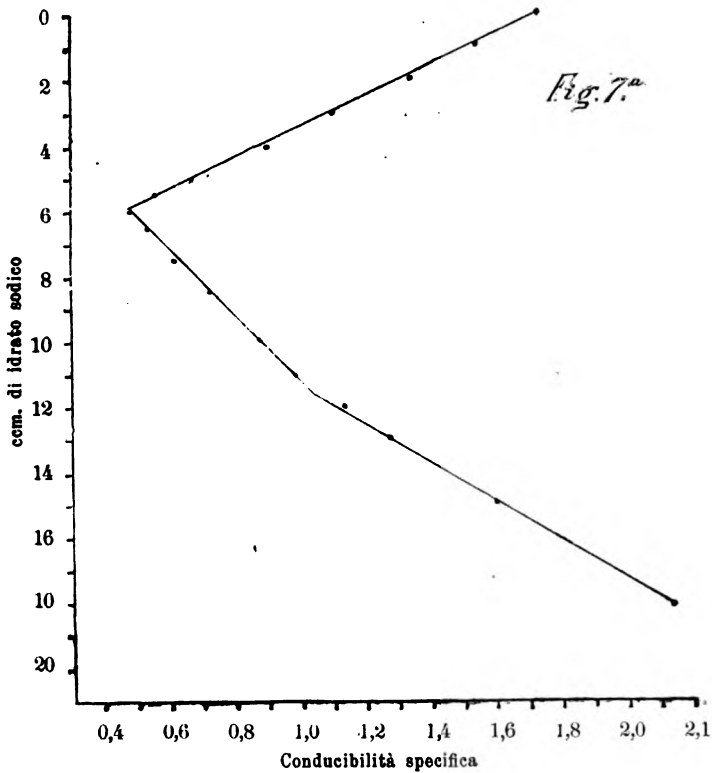
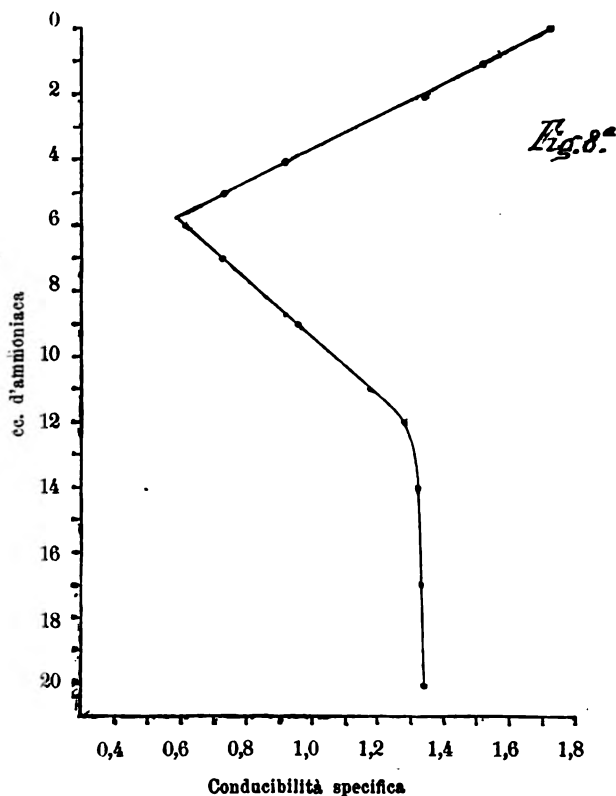
1 ccm. della soluzione adoperata conteneva tanto acido cromico che questo stava nel rapporto di una molecola ad una molecola, coll' lacali contenuto in ccm. 5,8 di una soluzione $^1/_{50}$ norm.

Ecco i risultati:

ccm. di alcali $^1/_{50}$ norm. aggiunti	NaOH λ	NH_3 λ	Molecole di alcali per 1 mol. d'acido
0	1,73	1,73	0,000
1	1,54	1,53	1,174
2	1,34	1,35	0,348
3	1,10	—	0,522
4	0,898	0,915	0,696
5	0,665	0,719	0,870
5 $^1/_2$	0,549	—	0,957
6	0,482	0,612	1,04
6 $^1/_2$	0,534	—	1,13
7	—	0,729	1,22
7 $^1/_2$	0,612	—	1.30
8 $^1/_2$	0,721	—	1,48

(1) loc. cit.

ccm. di alcali 1/50 norm. aggiunti	NaOH λ	NH_3 λ	Molecole di alcali per 1 mol. d'acido
9	—	0,956	1,57
10	0,875	—	1,74
11	0,984	1,18	1,91
12	1,13	1,28	2,09
13	1,27	—	2,26
14	—	1,32	2,44
15	1,59	—	2,61
17	—	1,33	2,96
18	2,13	—	3,13
20	—	1,34	3,48

Acido cromico e idrato sodico

Acido cromico ed ammoniaca

Il comportamento dell'acido cromico è dunque identico, da quanto si deduce dai numeri surriferiti e dalla figura, a quello degli acidi solforoso, selenioso precedentemente studiati; si differenzia perciò nettamente dagli acidi selenico e solforico, differenza che del resto era prevedibile data la sua conducibilità elettrica ed il suo comportamento crioscopico.

6.° Acido arsenico.

Quest'acido, tanto pel suo comportamento chimico quanto pel suo comportamento fisico somiglia moltissimo all'acido fosforico; anch'esso, come quest'ultimo, nella titolazione con gli alcali si presenta monobasico o bibasico a seconda che si usa come indicatore il metilarancio

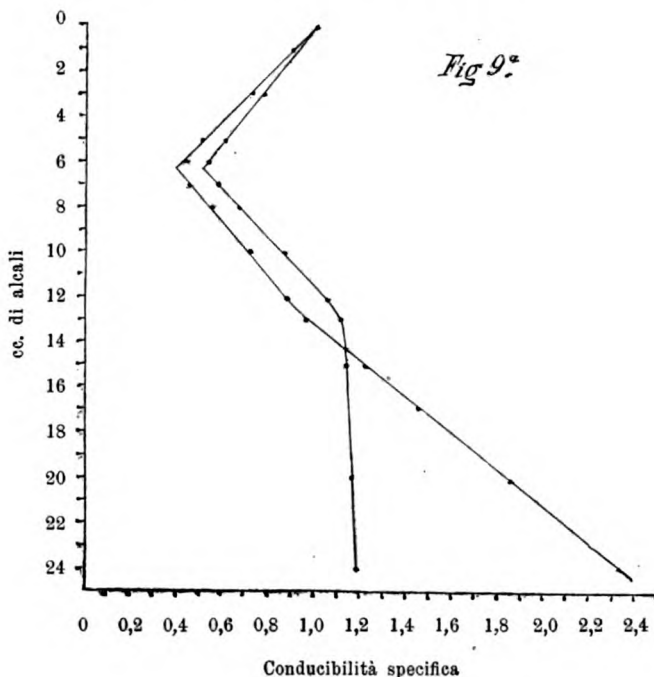
o la fenolftaleina. Si comporta propriamente da tribasico soltanto in alcuni sali insolubili, precisamente come accade per l'acido fosforico. Anche il comportamento termico ed elettrolitico sono eguali.

Lo studio da noi fatto della neutralizzazione di quest' acido ha confermato quest'analogia.

2 ccm. della soluzione d'acido arsenico adoperata venivano neutralizzati a seconda dell'indicatore, rispettivamente da 25 ccm. oppure da ccm. 12,5 di idrato sodico $^1/_{50}$ norm.

Le soluzioni studiate furono preparate con 1 ccm. di questa soluzione e idrato sodico o ammoniaca $^1/_{50}$ normali.

Ecco i risultati numerici:

ccm. di alcali $N/_{50}$ aggiunti	NaOH λ	NH_3 λ	Molecola di alcali per 1 di acido
0	1,01	1,01	0,00
1	0,915	0,949	0,16
3	0,723	0,784	0,48
5	0,516	0,618	0,80
6	0,432	0,538	0,96
7	0,459	0,580	1,12
8	0,555	0,675	1,28
10	0,727	0,879	1,60
12	0,886	1,06	1,92
13	0,967	1,12	2,08
15	1,23	1,15	2,40
17	1,45	1,17	2,72
20	1,86	1,17	3,20
24	2,33	1,19	3,84

Il minimo della conducibilità si ha quando si è aggiunta una molecola di alcali ad una di acido arsenico; la formazione poi del sale bibasico è caratterizzata da un cambiamento di direzione della curva. Ciò avviene precisamente anche nell' acido fosforico.

7.° Acido fosforoso.

L' acido fosforoso, assieme al fosforico, è fra gli acidi polibasici uno di quelli il cui comportamento è assai caratteristico. Mentre l'acido fosforico si comporta come tribasico nei sali insolubili, come bibasico e monobasico nei solubili; il fosforoso dà soltanto due serie di sali, i fosfiti neutri ed i fosfiti acidi ai quali si attribuiscono rispettivamente le formole M_2HPO_3 e MH_2PO_3.

Il comportamento elettrolitico delle soluzioni di acido fosforoso

e delle soluzioni di acido fosforico è tale che ambedue gli acidi si comportano come monobasici.

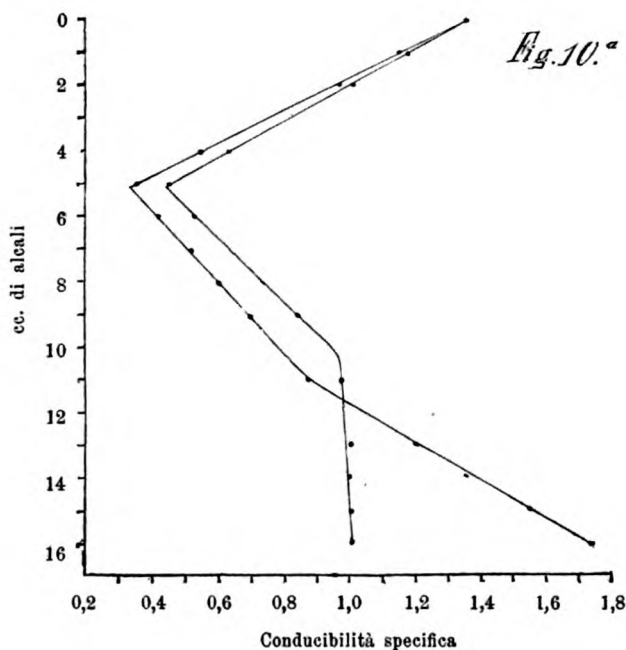
L'analogia dell'acido fosforoso col fosforico l'abbiamo constatata anche nel comportamento acidimetrico, poichè titolando l'acido fosforoso con l'idrato sodico o con la barite e usando la fenolftaleina come indicatore si arriva al fosfito neutro M_2HPO_3, mentre usando il metilarancio come indicatore l'acido fosforoso si titola come monobasico.

L'andamento della neutralizzazione, da noi studiato, è realmente quello che si doveva prevedere dato questo comportamento acidimetrico dell'acido solforoso.

2 ccm. della soluzione adoperata venivano neutralizzati rispettivamente da ccm. 20,2 o da ccm. 10,1 d'idrato sodico $N/_{50}$ a seconda che si adoperava la fenolftaleina o il metilarancio.

Le soluzioni studiate vennero fatte adoperando 1 ccm. di questa soluzione e idrato sodico od ammoniaca $^1/_{50}$ normali.

ccm. di alcali $N/_{50}$ adoperati	NaOH λ	NH_3 λ	Mol. d' alcali per una d'acido
0	1,36	1,36	0,0
1	1,15	1,18	0,2
2	0,967	1,02	0,4
4	0,551	0,644	0,8
5	0,357	0,453	1,0
6	0,419	0,527	1,2
7	0,521	—	1,4
8	0,604	0,738	1,6
9	0,700	0,844	1,8
11	0,868	0,975	2,2
13	1,20	0,996	2,6
14	1,35	1,00	2,8
15	1,55	1,00	3,0
16	1,74	1,01	3,2

I. Acido fosforoso ed idrato sodico.
II. » » » ammoniaca.

Da questa tabella e dalle curve che rappresentano graficamente i risultati numerici si deduce che la conducibilità minima si ha quando si sono aggiunti tanti centimetri cubici di alcali da formare il sale acido.

Se ai fosfiti acidi debba attribuirsi una formola semplice od una formola doppia non si può decidere per ora, mancando i dati necessari.

Il comportamento dell'acido fosforoso è dunque simile a quello dell'acido fosforico ed arsenico i quali anche dal punto di vista termochimico gli corrispondono.

8.° Acido arsenioso.

L'acido arsenico e l'acido fosforico, come abbiamo già visto, si corrispondono completamente, si sarebbe quindi disposti a trovare

anche una corrispondenza simile fra l' acido arsenioso ed il fosforoso; all'incontro l'acido arsenioso si differenzia nettamente dal fosforoso.

Le soluzioni acquose di anidride arseniosa conducono pochissimo l'elettricità. Aggiungendo a queste stesse soluzioni una goccia di fenolftaleina poi una traccia d'alcali si ha subito la colorazione rossa. L'acido arsenioso è quindi un acido debolissimo, all'incirca quanto il borico ed il tellurico.

Il Walden deduce dalle sue misure di conducibilità elettrica del metarsenito sodico e delle soluzioni che dovevano contenere l'ortoarsenito, che in soluzione si debba considerare l' acido arsenioso come acido dimetarsenioso $H_2As_2O_4$ e che i sali neutri sono soltanto i derivati di quest'acido.

Il Thomsen, dallo studio termochimico di quest' acido era arrivato alle medesime conclusioni, e ad esse dovevamo giungere anche noi studiando la neutralizzazione di tale acido con l' idrato sodico e l'ammoniaca.

Siccome l'acido arsenioso non è conduttore abbiamo eseguito le ricerche come fu fatto per l'acido tellurico, aggiungendo cioè ad una medesima quantità di idrato sodico quantità sempre crescenti di acido arsenioso.

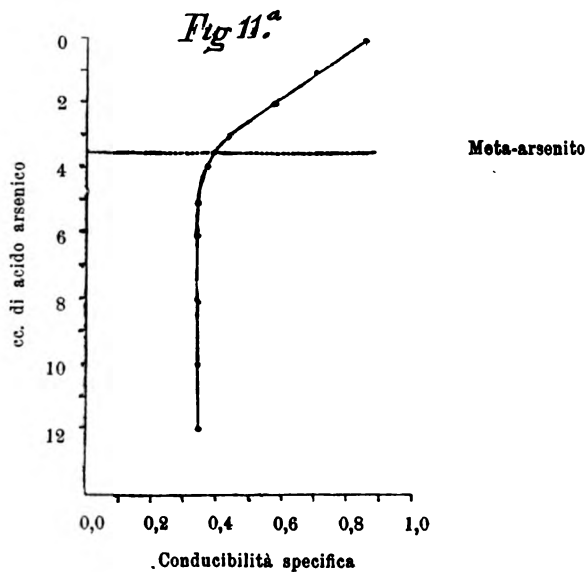
Le soluzioni furono fatte aggiungendo ad 1 ccm. di NaOH $N/_{10}$ un numero determinato e sempre crescente di centimetri cubici di soluzione di anidride arseniosa diluendo poi tutto fino al volume di 25 ccm.

Il titolo della soluzione di anidride arseniosa fu determinato volumetricamente con una soluzione titolata di iodio. 1 ccm. della soluzione conteneva gr. 0,00282 di As_2O_3.

La quantità di As_2O_3 corrispondente alla quantità di NaOH contenuta in 1 ccm. della soluzione $N/_{10}$ adoperata, in modo che una molecola di As_2O_3 corrisponda ad una molecola di NaOH era contenuta in 7 ccm. di soluzione, sicchè 3,5 della soluzione di anidride arseniosa ed 1 cc. di soluzione $^1/_{10}$ norm. d' idrato sodico, contengono le quantità necessarie per formare il metaarsenito sodico.

Ecco i risultati numerici:

ccm. di soluzione As_2O_3	λ	Molecole di As_2O_3 per una di NaOH
0	0,856	0,000
1	0,699	0,143
2	0,574	0,286
3	0,421	0,428
4	0,371	0,571
5	0,344	0,714
6	0,339	0,857
8	0,339	1,143
10	0,339	1,428
12	0,339	1,714

Idrato sodico ed acido arsenioso.

Dalla curva non si rileva alcun cenno che indichi la formazione dell'ortoarsenito o del piroarsenito, essa cambia direzione non bru-

scamente ma gradualmente quando ad una molecola di idrato sodico erasi aggiunta mezza molecola di As_2O_3.

Per vedere se gli ortoarseniti od i piroarseniti si formano parzialmente in soluzione, abbiamo studiato la conducibilità di una serie di soluzioni contenenti tutte la stessa quantità di acido arsenioso e quantità sempre crescenti di ammoniaca.

Nei trattati di chimica inorganica, mentre per il sodio e pel potassio si trovano descritti i soli metarseniti, per l'ammonio si trova segnato oltre al metarsenito anche un piroarsenito.

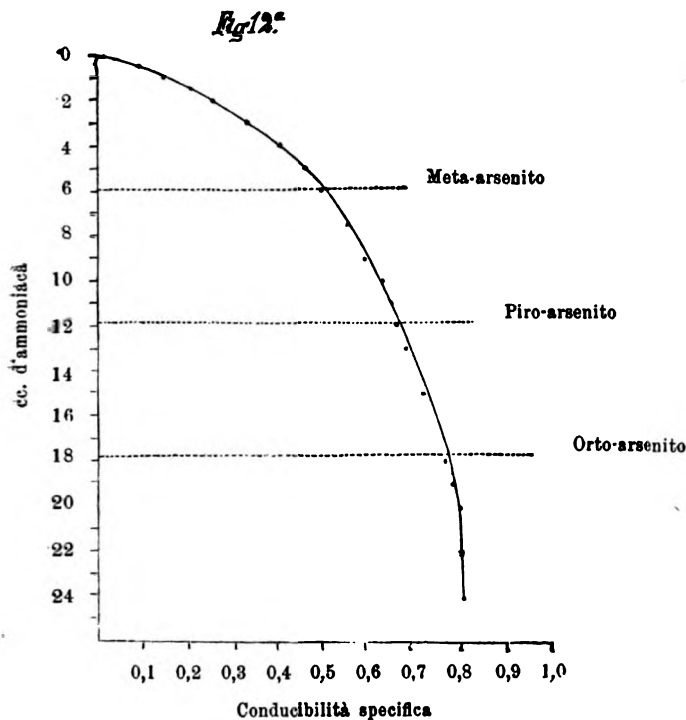
Se in soluzione si formasse il solo metarsenito, mescolando al solito modo le soluzioni di acido arsenioso e di ammoniaca, le quali separatamente non conducono o quasi, si dovrebbe avere un aumento continuo di conducibilità dovuto alla formazione di metarsenito d'ammonio, il quale come tale conduce più delle soluzioni seperate d'ammoniaca e d'acido arsenioso, e questo finchè l'ammoniaca e l'acido arsenioso non fossero presenti nel rapporto voluto dal metarsenito d'ammonio. Da questo punto in poi una ulteriore aggiunta d'ammoniaca non avrebbe potuto produrre un aumento molto sensibile della conducibilità elettrica.

I risultati dell'esperienza non concordano con questa supposizione; si osserva invece un aumento di conducibilità finchè si è oltrepassato la formazione dell'ortoarsenito d'ammonio; la qual cosa parrebbe dimostrare che, almeno parzialmente, in soluzione si forma un composto contenente una quantità di base maggiore di quella contenuta nel metarsenito.

La soluzione di As_2O_3 adoperata conteneva in 1 ccm. gr. 0,002339 di As_2O_3.

Ad un centimetro cubico di questa soluzione si aggiunsero quantità sempre crescenti di ammoniaca e si diluì poi fino a 25 ccm.

ccm. di NH_3 N/25	λ	Molecole di NH_3 per una di As_2O_3
0	0,011	0,000
1/2	0,094	0,169
1	0,152	0,338
1 1/2	0,210	0,508
2	0,260	0,677
3	0,336	1,015
4	0,410	1,354
5	0,466	1,692
6	0,505	2,031
7 1/2	0,561	2,539
9	0,597	3,146
10	0,639	3,385
11	0,662	3,723
12	0,672	4,061
13	0,690	4,399
15	0,730	5,076
18	0,780	6,091
19	0,796	6,429
20	0,814	6,767
22	0,814	7,444
24	0,822	8,121

Acido arsenioso ed ammoniaca.

Riferendosi alla quantità di As_2O_3 disciolto in 1 ccm. della soluzione adoperata, una molecola di NH_3 si trova presente con una molecola di As_2O_3 quando ad 1 ccm. di detta soluzione si sono aggiunti ccm. 2,955 di NH_3 $^1/_{25}$ norm. Quindi dopo aver aggiunto ccm. 5,91 della soluzione ammoniacale avevamo due molecole d'NH_3 in presenza di una di As_2O_3, cioè le quantità necessarie per la formazione del metarsenito. Aggiungendo ccm. 11,82 si erano aggiunte 4 molecole d'NH_3, sufficiente per la formazione di piroarsenito e finalmente aggiungendo ccm. 17,73 quelle necessarie alla formazione dell'ortoarsenito.

Che l'andamento dei valori e della curva che graficamente li rappresenta debba proprio attribuirsi a formazione parziale di piroarsenito ed ortoarsenito ammonico o piuttosto, come nel caso dell'acido selenioso ad una idrolisi del metarsenito, non si può decidere assolutamente stante i pochi elementi di fatto a noi noti finora.

Le osservazioni fatte a questo proposito per l'acido selenioso e l'ammoniaca servirebbero evidentemente anche qui a spiegare i fatti osservati.

È opportuno notare, in appoggio a questa ultima spiegazione che l'anidride arseniosa si scioglie, specialmente a caldo, nell'ammoniaca e che da questa soluzione si separa per raffreddamento la maggior parte dell'anidride arseniosa inalterata ed il rimanente per evaporazione dell'ammoniaca.

Ciò dimostrerebbe che i sali ammoniacali dell'acido arsenioso sono molto instabili e che quindi in soluzione debbono essere in gran parte idroliticamente decomposti.

9.° Acido borico.

L'acido borico è molto simile all'acido arsenioso, tanto pel suo comportamento elettrolitico che pel suo comportamento chimico.

L'acido borico, come l'arsenioso, non conduce o quasi la corrente elettrica, non si lascia titolare, dà sali a forte reazione alcalina.

P. Walden (1) e più tardi L. Kahlenberg e O. Schreiner (2) conclusero, il primo basandosi sulla conducibilità elettrica dei sali; i secondi pel comportamento crioscopico, che i metaborati $Me_2Bo_2O_4$ sono i soli sali dell'acido borico relativamente stabili in soluzione acquosa; gli altri sali, che contengono più base o più acido, disciogliendosi nell'acqua si trasformano in metaborato ed in base od acido libero.

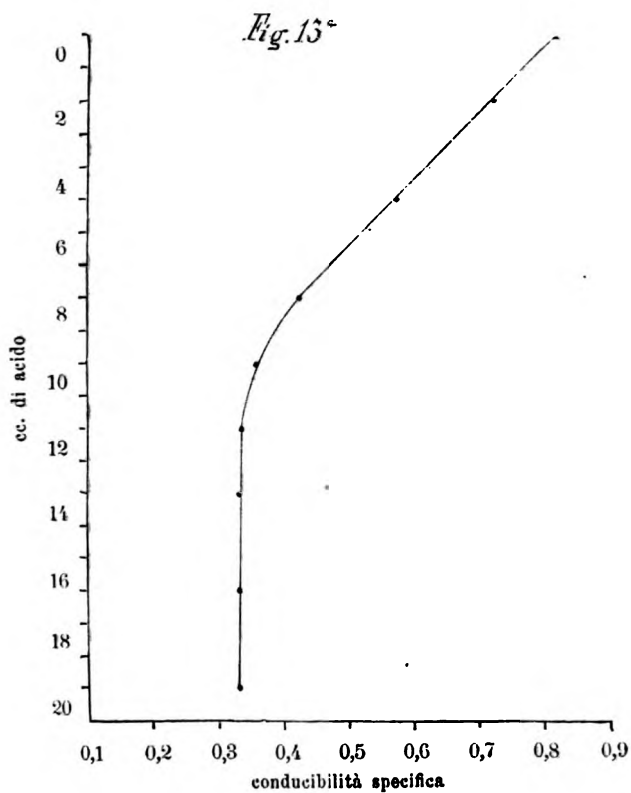
Lo studio della neutralizzazione dell'idrato sodico coll'acido borico ha condotto al medesimo risultato.

Ad 1 ccm. di NaOH $N/_{10}$ si aggiunse un numero determinato e sempre crescente di centimetri cubici di soluzione $^1/_{100}$ norm. d'acido borico e diluendo a 25 ccm.

I numeri trovati sono i seguenti:

(1) Zeitsch. f. phisik Chemie I, 548, 1887.
(2) Ibidem XX, 547, 1896.

ccm. di soluz. borica $N/_{100}$	λ	Mol. di $Bo(OH)_3$ per una di NaOH
0	0,809	0,0
2	0,717	0,2
5	0,573	0,5
8	0,422	0,8
10	0,356	1,0
12	0,334	1,2
14	0,323	1,4
17	0,330	1,7
20	0,334	2,0
30	0,333	3,0

Idrato sodico ed acido borico.

Dai numeri dati in questa tabella e dalla curva che rappresenta l'andamento della neutralizzazione, si vede nettamente che, nell'acido borico, come nell'arsenioso il minimo della conducibilità si raggiunge dopo aver aggiunto una molecola d'idrato sodico per una di acido.

10.° Acido iodico.

Gli acidi iodico e perjodico si scostano dagli altri acidi ossigenati degli alogeni per ciò che riguarda la salificazione.

L'acido iodico a differenza degli altri acidi suoi analoghi dà sali acidi assai stabili e ben caratterizzati e dà anche composti complessi con altri acidi (acido molibdico, acido tellurico).

Era naturale perciò che alcuni chimici, tra i quali due illustri, il Thomsen ed il Blomstrand, moltiplicassero la formola semplice dell'acido iodico onde spiegarne la sua polibasicità; d'altro canto il Walden dalle sue misure di conducibilità elettrica dei iodati, conclude che all'acido iodico analogamente al clorico ed al bromico deve attribuirsi una formola semplice e che i sali acidi sono decomposti nel sale neutro ed in acido libero.

Contro queste conclusioni di Walden sorsero recentemente Rosenheim e Liebknecht [1].

Essi riconoscono che si deve ammettere necessariamente che i sali acidi in soluzione acquosa siano decomposti, ma danno però all'acido iodico formola doppia $H_2J_2O_6$ per poter, 1) interpretare i valori di *i* ottenuti dalle esperienze crioscopiche, 2) per spiegare la formazione di sali complessi. P. es. $RJO_3 \cdot MoO_3$, 3) e per eliminare infine alcune anomalie nei valori della conducibilità elettrica dell'acido iodico.

Crediamo inutile di fare un esame critico degli argomenti addotti da Rosenheim e da Liebknecht, ci limiteremo invece a riferire i risultati ottenuti studiando la neutralizzazione dell'acido iodico con l'idrato sodico e l'ammoniaca.

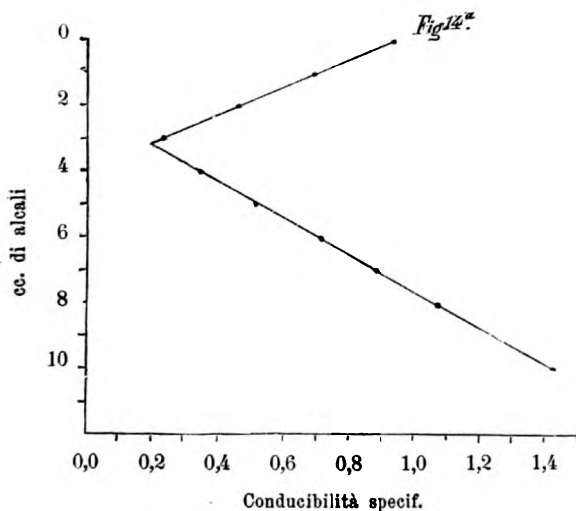
I. La soluzione di acido iodico era $^1/_{16}$ norm., quella di NaOH era $^1/_{50}$ norm.

(1) Liebig's Annalen 308, 40.

1 ccm. della soluzione acida veniva perciò neutralizzato da ccm. 3,12 di alcali.

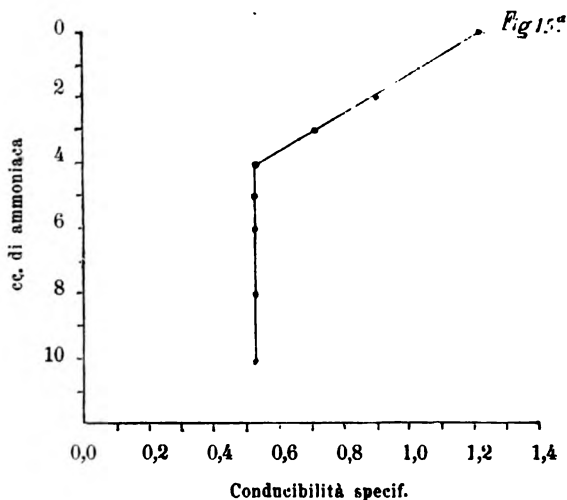
Le soluzioni studiate furono preparate col solito metodo, adoperando 1 ccm. della soluzione:

ccm. di NaOH $^1/_{50}$ norm. aggiunti	λ NaOH	Mol. di alcali per una di acido
0	0,928	0,00
1	0,684	0,32
2	0,445	0,64
3	0,227	0,96
4	0,341	1,28
5	0,513	1,60
6	0,715	1,92
7	0,881	2,24
8	1,072	2,56
10	1,422	3,20

Acido jodico ed idrato sodico.

II. Fu adoperata una seconda soluzione d'acido jodico tale che 2 ccm. di essa venivano neutralizzati da 4 ccm. d'ammoniaca $N/_{50}$.

Le soluzioni esaminate contenevano in 25 ccm. 2 ccm. di soluzione acida e un dato numero di centimetri cubici di NH_3 $N/_{50}$.

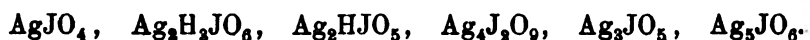
ccm. di NH_3 n/50 aggiunta	λ	Mol. di NH_3 per 1 d'acido
0	1,218	0,00
2	0,904	0,60
3	0,711	0,75
4	0,529	1,00
5	9,525	1,25
6	0,525	1,50
8	0,526	2,00
10	0,527	2,50

Acido jodico ed ammoniaca.

I numeri ottenuti e l'andamento delle curve non mostrano nulla

che indichi la tendenza dell'acido jodico di dare sali acidi o sali basici stabili in soluzione. È ben vero però che non dimostrano nemmeno che l'acido jodico in soluzione acquosa non abbia formola doppia, perchè l'acido jodico essendo in ogni modo vicino al massimo della sua dissociazione il minimo della conducibilità doveva osservarsi nel caso nostro colla formazione del sale neutro.

11.° Acido perjodico.

Per mostrare quanto diversifichi l'acido perjodico dal suo analogo l'acido perclorico, basta ricordare le formole dei perjodati d'argento che si conoscono: secondo le ultime ricerche esisterebbero i seguenti perjodati d'argento:

$$AgJO_4, \quad Ag_2H_3JO_6, \quad Ag_2HJO_5, \quad Ag_4J_2O_9, \quad Ag_3JO_5, \quad Ag_5JO_6.$$

Dati questi rapporti ci sembrò interessante di studiare la neutralizzazione delle soluzioni di acido perjodico colle basi.

I perjodati alcalini completamente stabili in soluzione sono i monobasici soltanto; già i bibasici sono leggermente idrolizzati, gli altri sono completamente decomposti.

In riguardo alla stabilità dei sali si avrebbero quindi rapporti analoghi come per l'acido fosforico ed arsenico.

Le ricerche termiche di neutralizzazione fatte da Thomson hanno stabilito che nella neutralizzazione dell'acido perjodico si arriva al punto neutro quando ad una molecola di acido si sono aggiunte due molecole di idrato alcalino.

Come gli acidi, fosforico, fosforoso ed arsenico ecc. anche l'acido perjodico mostra poi uno sviluppo ulteriore e leggiero di calore quando dopo aver già neutralizzato con due molecole d'alcali se ne aggiunga ancora, lo che mostrerebbe la tendenza a dare sali di una basicità maggiore.

Le misure da noi fatte s'accordano completamente coi risultati ottenuti da Walden e da Thomsen.

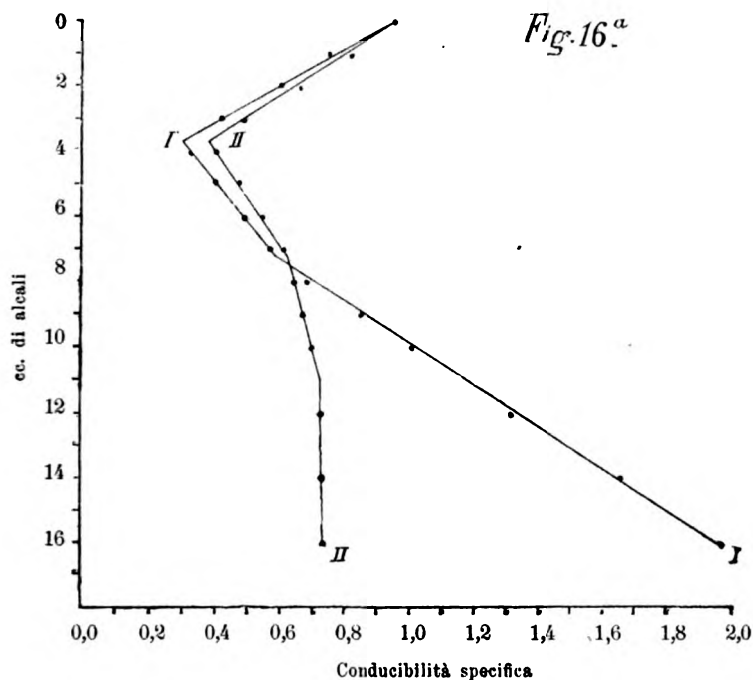
Abbiamo trovato che l'analogia di quest'acido con gli acidi fosforico ed arsenico si estende anche al comportamento acidimetrico.

La soluzione adoperata fu fatta sciogliendo una quantità pesata

di $HJO_4 . 2 H_2O$ purissimo. Il titolo di tale soluzione fu poi controllato acidimetricamente.

2 ccm. di questa soluzione consumarono, per titolazione con l'idrato sodico $n/_{50}$ e usando come indicatore il metilarancio ccm. 7,3 dell'idrato stesso ; quando la titolazione si fece invece usando come indicatore la fenolftaleina si consumarono ccm. 14,6 cioè precisamente il doppio che nel caso precedente. Da questi numeri si calcolava un contenuto in acido perjodico corrispondente alla quantità pesata.

Le soluzioni studiate furono fatte con 1 ccm. della soluzione suddetta addizionato con un dato numero di centimetri cubici di alcali $n/_{50}$ e il tutto diluito fino a 25 ccm.

ccm. di alcali $n/_{50}$ aggiunti	λ NaOH	λ NH_3	Mol. di alcali per 1 d' acido
0	0,952	0,952	0,00
1	0,739	0,811	0,27
2	0,606	0,668	0,55
3	0,422	0,494	0,92
4	0,320	0,404	1,10
5	0,401	0,473	1,37
6	0,492	0,542	1,64
7	0,572	0,606	1,92
8	0,681	0,642	2,19
9	0,846	0,672	2,47
10	1,00	0,693	2,74
12	1,31	0,723	3,29
14	1,65	0,726	3,84
16	1,97	0,732	4,39

I numeri ottenuti con l'acido perjodico e la soda e la curva che originano dimostrano nettamente la formazione del perjodato monosodico e del perjodato bisodico

Dall'altra serie di valori ottenuti con l'ammoniaca e riportati graficamente nella figura si vede che la costanza o quasi dei valori specifici della conducibilità si ottiene soltanto quando si sono aggiunte tre molecole d'ammoniaca ad una d'acido perjodico.

La curva mostra tre punti nei quali la sua direzione cambia bruscamente. Si dovrebbe concludere da ciò che in soluzione, oltre al composto bibasico si forma il composto con tre equivalenti d'ammoniaca.

Potrebbe però anche qui trattarsi di una dissociazione idrolitica del sale bibasico, dissociazione resa probabile pel fatto che già il sale bisodico risulterebbe, come mostrano le misure della sua conducibilità, in piccola parte idrolizzato. L'andamento dei valori della

curva verrebbe allora spiegato in modo analogo a quanto si è detto per l'acido selenioso ed arsenioso.

È da notarsi che il perjodato $(NH_4)_4J_2O_9 + 3\,H_2O$ che si potrebbe anche scrivere in modo analogo al sale sodico $(NH_4)_2HJO_5 + H_2O$, scaldato a 100^0 con l'acqua perde anche dell'ammoniaca.

Le ricerche surriferite hanno dimostrato che esistono realmente parecchi acidi inorganici i quali, come risulta dallo studio della loro neutralizzazione fatto seguendo la modificazione graduale della loro conducibilità specifica, si comportano in modo perfettamente analogo all'acido tetracloroplatinico $(PtCl_4(OH)_2)H_2$.

Le esperienze di neutralizzazione di questi acidi hanno confermato il comportamento che teoreticamente si era previsto per loro. Questi acidi aventi i loro idrogeni sostituibili dotati di proprietà acide differenti, sono quelli che mostrano un comportamento elettrico anomalo. Per tutti questi acidi la conducibilità molecolare devesi riferire al peso molecolare stesso e non al loro equivalente.

Anche nella titolazione questi acidi sono anomali poichè il loro grado di basicità varia col variare dell' indicatore che si usa, e precisamente alcuni sono monobasici col metilarancio e bibasici con la fenolftaleina, altri poi risultano monobasici quando la titolazione avviene in presenza di glicerina.

Per i sali monobasici di alcuni di questi acidi bisogna ammettere inoltre una formola doppia, per poter spiegare il loro comportamento; così p. es. in quelli degli acidi solforoso, selenioso, tellurico, borico, cromico ecc. È possibile che questi sali acidi a formola doppia si scindano in parte in molecole semplici, come avviene spiccatissimamente per i bicromati.

Come s'è veduto l'acido cromico in soluzione acquosa ha molecola doppia, si potrebbe perciò ritenere che anche gli altri acidi aventi comportamento analogo quali il solforoso, selenioso ecc., fossero in soluzione polimerizzati.

Però non si ha nessuna esperienza che costringa a quest'ipotesi.

Per quanto le ricerche fatte sieno limitate ed incomplete a noi sembra che gli esempi riferiti abbiano dimostrato già a sufficienza l'utilità del metodo da noi seguito nello studio della neutralizza-

zione degli acidi, metodo atto a farci facilmente conoscere la loro natura ed a spiegarci le anomalie che essi talvolta presentano nel loro comportamento.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste;

nota di G. ERRERA.

(*Giunta il 1° ottobre 1900*).

La facilità colla quale gli eteri etossimetilenacetacetico, etossimetilenmalonico e l'etossimetilenacetilacetone reagiscono rispettivamente sugli eteri acetacetico, malonico e sull'acetilacetone, per dare origine alle combinazioni meteniliche corrispondenti, mi indusse a studiare la preparazione e le proprietà dei composti metenilici misti che si devono poter ottenere per azione degli eteri etossimetilenici su sostanze differenti da quelle da cui derivano.

La preparazione delle dette combinazioni viene però resa difficile, o impossibile (almeno nelle condizioni nelle quali sin'ora mi sono posto) dal fatto che spesso accanto ad esse, o in loro luogo, si formano i due composti semplici corrispondenti.

La conclusione alla quale m'hanno indotto le numerose esperienze già eseguite è la seguente. Non mi è stato mai concesso di isolare la combinazione metenilica mista [1], ma in alcuni casi ne ho ottenuto un derivato per condensazione ciclica intramolecolare, in altri invece i due composti metenilici semplici corrispondenti. E poichè pare che il senso nel quale la reazione procede dipenda dalla facilità colla quale la condensazione ciclica può avvenire, ritengo che in ogni caso si formi come primo prodotto della

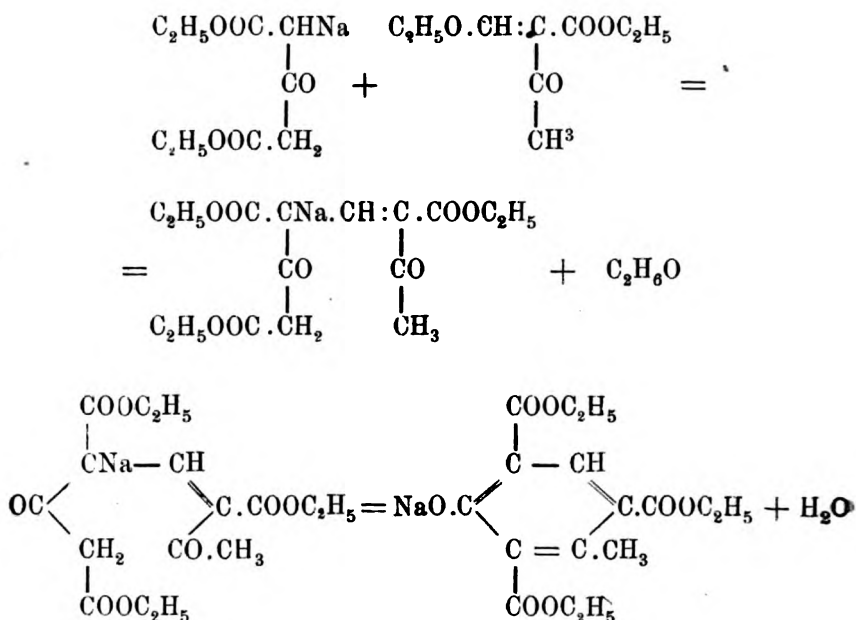
[1] L'unica eccezione sarebbe costituita da una sostanza ben cristallizzata ottenuta condensando per mezzo di etilato sodico in soluzione alcoolica assoluta, o meglio di carbonato sodico in soluzione acquosa, il fenilmetilpirazolone ordinario coll'etere etossimetilenacetacetico. La sua analisi condurrebbe alla formula dell'etere fenilmetilpirazolonmetenilacetacetico con una molecola d'acqua. Siccome però la sostanza, anche riscaldata alla più alta temperatura possibile senza che si decomponga completamente, non perde acqua, ritengo la sua formola di struttura non ancora stabilita con sufficiente sicurezza.

reazione fondamentale il **composto metenilico misto** [1], il quale poco stabile si modifica per **due vie diverse**: O subisce la condensazione ciclica, oppure due **molecole reagiscono** l'una sull'altra, e per doppia decomposizione **dànno origine** a due molecole dei composti semplici.

Come esempio del primo **tipo porterò** la reazione dell'etere etossimetilenacetacetico **sull'acetondicarbonico**:

$$
\begin{array}{c}
C_2H_5OOC.CHNa \\
| \\
CO \\
| \\
C_2H_5OOC.CH_2
\end{array}
+
\begin{array}{c}
C_2H_5O.CH:C.COOC_2H_5 \\
| \\
CO \\
| \\
CH^3
\end{array}
=
$$

$$
=
\begin{array}{ccc}
C_2H_5OOC.CNa. & CH: & C.COOC_2H_5 \\
| & & | \\
CO & & CO \\
| & & | \\
C_2H_5OOC.CH_2 & & CH_3
\end{array}
+ C_2H_6O
$$

$$
OC\left<
\begin{array}{l}
\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CNa - CH \end{array} \\
\\
\begin{array}{c} CH_2 \quad CO.CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}
\end{array}
\right> C.COOC_2H_5 = NaO.C\left<
\begin{array}{l}
\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C - CH \end{array} \\
\\
\begin{array}{c} C = C.CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}
\end{array}
\right> C.COOC_2H_5 + H_2O
$$

alla quale si conformano **quelle dell'** etere etossimetilenmalonico sull' acetondicarbonico e dell' etere etossimetilenacetacetico sulla cianacetamide.

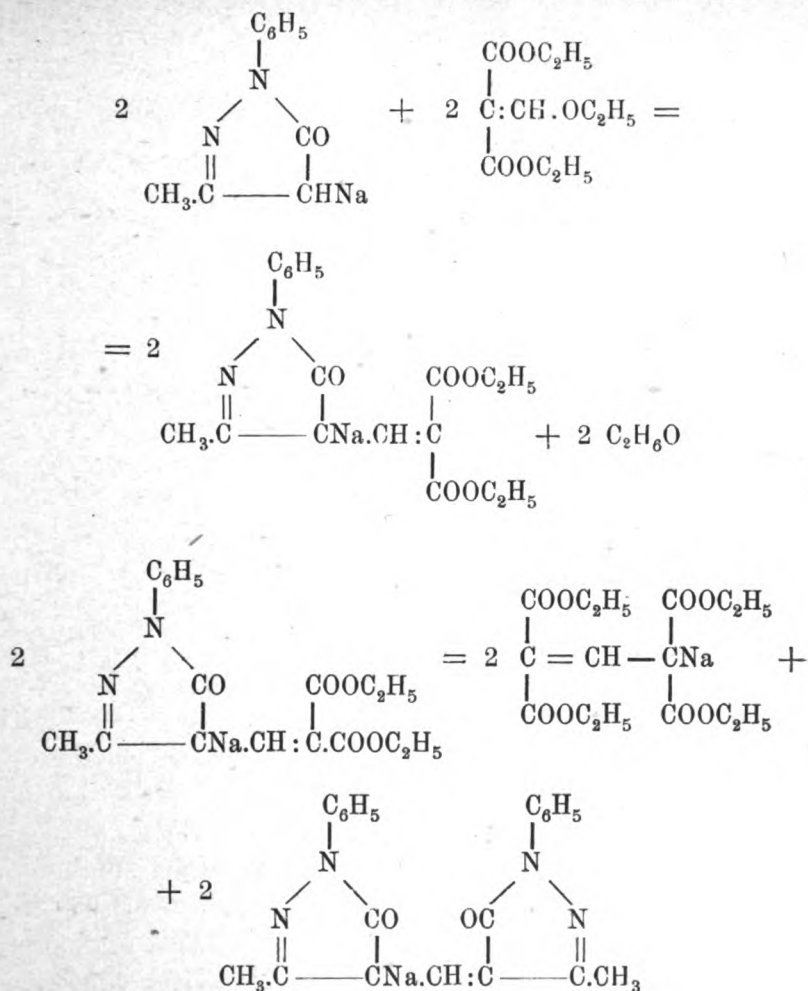
Come esempio del secondo **tipo valga** la reazione del fenilmetilpirazolone ordinario sull'etere etossimetilenmalonico.

[1] Meno probabile appare l'altra ipotesi **colla quale** si potrebbe spiegare il formarsi dei due composti metenilici semplici al **posto del misto**, che cioè prima della condensazione, parte dell'etere etossimetilenico **reagisca su parte dell'altro** composto cedendogli il gruppo $:CH.OC_2H_5$. Però una osservazione che si **troverà al** principio della seconda parte **induce a** ritenere che, in alcuni casi almeno, **avvenga anche** una reazione di questo genere.

$$2\ \begin{array}{ccc} & C_6H_5 & \\ & | & \\ & N & \\ / & & \backslash \\ N & & CO \\ \| & & | \\ CH_3.C & \text{———} & CHNa \end{array} \quad + \quad 2\ \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C:CH.OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} =$$

$$= 2\ \begin{array}{ccccc} & C_6H_5 & & & \\ & | & & & \\ & N & & & \\ / & & \backslash & & \\ N & & CO & & COOC_2H_5 \\ \| & & | & & | \\ CH_3.C & \text{———} & CNa.CH & : & C \\ & & & & | \\ & & & & COOC_2H_5 \end{array} \quad + \ 2\ C_2H_6O$$

$$2\ \begin{array}{ccccc} & C_6H_5 & & & \\ & | & & & \\ & N & & & \\ / & & \backslash & & \\ N & & CO & & COOC_2H_5 \\ \| & & | & & | \\ CH_3.C & \text{———} & CNa.CH & : & C.COOC_2H_5 \end{array} = 2\ \begin{array}{lcl} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C = CH & \text{—} & CNa \\ | & & | \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} \quad +$$

$$+ \ 2\ \begin{array}{ccccccc} & C_6H_5 & & & & C_6H_5 & \\ & | & & & & | & \\ & N & & & & N & \\ / & & \backslash & & / & & \backslash \\ N & & CO & & OC & & N \\ \| & & | & & | & & \| \\ CH_3.C & \text{———} & CNa.CH & : & C & \text{———} & C.CH_3 \end{array}$$

al qual tipo appartengono pure le reazioni dell'etere malonico sull'etossimetilenacetico e dell'acetacetico sull'etossimetilenmalonico le quali, in svariate condizioni, dettero sempre, invece del desiderato etere malonmetenilacetacetico, un miscuglio degli eteri metenilbisacetacetico e dicarbossilglutaconico [1].

---

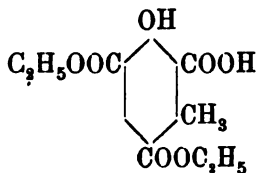
[1] Questi risultati fanno sorgere qualche dubbio sulla esistenza di un etere ciancarbossilglutaconico nel prodotto grezzo della reazione dell'etere etossimetilenmalonico sul cianacetico, tanto più che la formazione successiva del sale dell'etere diossidinicotinico si può spiegare ugualmente ammettendosi invece l'etere dicianglutaconico. (Vedi Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1241.

I. Etere etossimetilenacetacetico ed acetondicarbonico.

La condensazione avviene per opera dell'etilato sodico in soluzione nell'alcool assoluto, con svolgimento notevole di calore, secondo la equazione scritta precedentemente, e con un rendimento di circa il 75 % della quantità teorica. In presenza di una sola molecola di etilato si forma la combinazione sodica dell'etere acetondicarbonicometenilacetacetico che per qualche tempo rimane inalterata e disciolta nel liquido, ma lentamente subisce la condensazione ciclica con perdita di acqua e si trasforma nel derivato sodico poco solubile dell'etere metilossitrimesinico. Qualora si operi in presenza di due molecole di etilato avviene la stessa condensazione, ma assai più rapidamente.

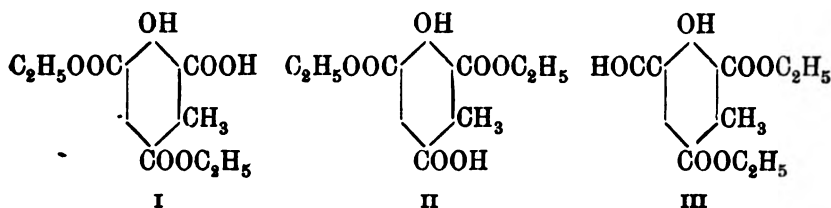
L'etere metilossitrimesinico viene parzialmente saponificato per ebollizione colla quantità equimolecolare o bimolecolare di idrato sodico in soluzione acquosa; si forma l'etere dietilico, o il monoetilico. Numerose ricerche istituite per determinare la loro struttura non condussero ad alcun risultato soddisfacente.

Sull'etere bietilico si tentò dapprima il riscaldamento ad elevata temperatura colla speranza di trasformarlo, per eliminazione del carbossile, in un nuovo etere di struttura facilmente determinabile. Disgraziatamente il processo di decomposizione non è netto; anche qualora si parta dall'etere bietilico perfettamente puro, si riottiene, insieme a cresolo, una quantità considerevole dell'etere trietilico primitivo, mentre rimane un liquido che dà, saponificato, acido metaossiuvitinico. A giudicare dalla formazione di quest'acido si dovrebbe attribuire all'etere bietilico la struttura

OH
C_2H_5OOC / \ $COOH$
| | CH_3
\ /
$COOC_2H_5$

la conclusione però non è lecita se si bada alla formazione dell'etere trietilico. Questa reazione assai rimarchevole non si può spiegare, data la perfetta purezza dell'etere bietilico adoperato, che mediante la migrazione di un gruppo etilico da un carbossile

eterificato in una molecola, a quello che non lo è in un'altra, mentre il ragionamento fatto sopra non vale che nella supposizione a priori probabile, ma non confermata dalla esperienza, che i gruppi carbossietilici non vengano alterati dal riscaldamento.

Fallito questo tentativo, pensai di ricorrere al metodo di Meyer per la determinazione della struttura degli acidi aromatici, metodo che, come è noto, riposa sulla loro attitudine ad essere eterificati. Mentre infatti un etere bietilico della forma I

I	II	III
OH; C_2H_5OOC; COOH; CH_3; $COOC_2H_5$	OH; C_2H_5OOC; $COOC_2H_5$; CH_3; COOH	OH; HOCC; $COOC_2H_5$; CH_3; $COOC_2H_5$

non dovrebbe essere capace di ulteriore eterificazione, uno della forma II o III dovrebbe ridare l'etere trietilico. Operando secondo le indicazioni di Meyer [1] trovai che dopo una ebollizione di cinque ore il 15 % dell' etere acido si era trasformato nel neutro. Che se si prende alla lettera la espressione del Meyer che col metodo di Fischer " aus den o, o-substituirten Säuren niemals Ester in vigend welcher Menge erhalten wird " si dovrebbe attribuire all'etere una delle due formole II o III (il che del resto si accorderebbe col fatto riconoscinto da Meyer che i gruppi carbossietilici situati tra due gruppi in posizione orto, sono più difficilmente saponificabili che gli altri) e considerare la formazione dell' acido metaossiuvitinico come il risultato di una reazione anormale. D'altra parte il 15 % di combinazione eterificata non è gran cosa, e poichè, come risulta dalle osservazioni dallo stesso Meyer, gli ossiacidi aromatici non si comportano esattamente come quelli che non contengono ossidrili nel nucleo, i risultati da me ottenuti non sono tali da togliere ogni dubbio.

Per quanto riguarda l'etere monoetilico, avendone poco a mia disposizione, mi sono limitato ad esperimentare su di esso l'azione del calore. Anche in questo caso però la decomposizione è troppa complicata perchè si possa trarne una conclusione sicura intorno alla formula di costituzione.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1400.

Tanto l'etere neutro, che quelli acidi, dànno per completa saponificazione l'acido corrispondente. Dell' etere neutro si prepara facilmente l' etere metiletossitrimesinico e da esso l'acido. Quest'ultimo si presenta in due modificazioni.

L'acido metilossitrimesinico si trasforma per azione del bromo in un miscuglio di tribromometacresolo e di un acido dibromo-γ-cresotinico che si può anche preparare direttamente bromurando l'acido γ-cresotinico. Quest'acido, giusta le regole di sostituzione nel nucleo benzinico, non può avere che la struttura

```
            OH
           /  \
    HOCC  |    | Br
          |    | CH3
           \  /
            Br
```

Il comportamento dell' acido $C_{10}H_8O_7$ di fronte al bromo, come pure la maggior mobilità dell'idrogeno del metilene tra due gruppi negativi, in confronto a quella dell'idrogeno del metile mi hanno condotto a ritenere che la condensazione dell'etere acetondicarbonicometenilacetacetico avvenga secondo la equazione:

```
      COOC2H5                                      COOC2H5
      |                                            |
      CNa — CH                                     C — C
OC<            >C.COOC2H5 = H2O + NaO.C<                  >C.COOC2H5
      CH2    CO.CH3                                C = C.CH3
      |                                            |
      COOC2H5
```

e non secondo l'altra pure possibile

```
                      COOC2H5
                      |
                      CNa — CH
C2H5OOC.CH2.OC                   >C.COOC2H5 = H2O +
                      CH3 — CO

                         COOC2H5
                         |
                         C — CH
+ C2H5OOC.CH2.C<                  >C.COOC2H5
                         CH = CONa
```

Infatti in un acido della struttura del metilossitrimesinico le azioni orientanti dell'ossidrile e del metile (sostituenti di prima classe) cospirano con quella del carbossile (sostituente di seconda classe) per impedire che l'unico atomo di idrogeno del nucleo venga sostituito dal bromo, e questo si fa parte scacciando due, o tre carbossili. In un acido invece corrispondente all'etere della seconda equazione non v'è ragione perchè il bromo non occupi il posto libero tra l'ossidrile ed il metile carbossilato, orto rispetto ad ambedue.

La prova più diretta e decisiva sarebbe però stata portata dalla ossidazione dell'acido, che ritengo il metilossitrimesinico, poichè nel primo caso avrei dovuto ottenere un acido tetrabasico, nel secondo un nuovo acido tribasico; l'unico risultato fu però la distruzione totale della molecola.

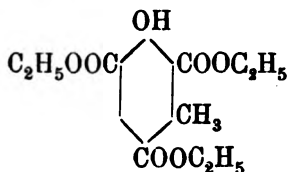
Parte sperimentale.

Etere metilossitrinesinico

OH

C_2H_5OOC — $COOC_2H_5$

CH_3

$COOC_2H_5$

Ad una soluzione di gr. 0,4 (un atomo) di sodio nell'alcool assoluto si aggiungono gr. 3,5 (una molecola) di etere acetondicarbonico dal composto ramico, e quindi poco a poco, raffreddando con acqua, gr. 3,2 (una molecola) di etere etossimetilenacetacetico diluito con alcool. Il miscuglio, che va assumendo un color giallo chiaro, si lascia per un paio d'ore, lo si diluisce quindi con acqua e vi si aggiunge acido cloridrico diluito. Il liquido giallo oleoso precipitatosi viene lavato ripetutamente con acqua, quindi disseccato nel vuoto su acido solforico. Dopo alcune ore incomincia a separarsi una sostanza cristallina la cui quantità va lentamente crescendo fino a trasformare il liquido, dopo parecchi giorni in una massa solida. Essa viene spremuta accuratamente tra carta, e

quindi cristallizzata dall'etere di petrolio. Il rendimento raggiunge 4 grammi, cioè il 72 % circa della teoria. Secondo l'analisi il nuovo prodotto non è l'etere acetondicarbonicometenilacetacetico, bensì il metilossitrimesinico che ne risulta per condensazione ciclica con eliminazione d'acqua.

gr. 0,2515 di sostanza diedero gr. 0,5462 d'anidride carbonica e gr. 0,1392 d'acqua.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{20}O_7$
C	59,23	59,26
H	6,15	6,17
O	34,62	34,57

Non ho ricercato se la sostanza oleosa, la quale risulta come primo prodotto della reazione, sia già l'etere metilossitrimesinico che poco a poco cristallizza, o la combinazione metenilica che lentamente va eliminando acqua. Osservo tuttavia che il liquido oleoso indurisce, non solo nel vuoto su acido solforico, ma anche sotto l'acqua.

L'etere si ottiene più rapidamente e più comodamente del suo sale sodico, la cui preparazione verrà indicata tra poco.

L'etere metilossitrimesinico fonde a 47°, è insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool, nell'etere, nella benzina, meno nella ligroina; la soluzione alcoolica trattata con cloruro ferrico si colora in rosso violetto. Per evaporazione spontanea del solvente l'etere si deposita dall'etere di petrolio in cristalli grossi, ma mal sviluppati, e che perdono rapidamente la loro trasparenza; dall'alcool invece, addizionato con acqua fino a tanto che scompaia ancora l'intorbidamento che si va producendo, si ottengono cristalli più piccoli, ma più belli e trasparenti, che furono misurati dal Prof. La Valle. I risultati che egli cortesemente mi comunica sono i seguenti:

Sistema: *monoclino.*

$$a:b:c = 1,00329:1:0,71533 \qquad \beta = 78^{0}22'13''$$

Forme e combinazioni osservate:

[001], [011], [010], [110], [$\bar{1}$10], [$\bar{1}$11], [$\bar{1}$12]

Angoli	Misurati		Calcolati
	Limiti	Medie	
001 : 110	81°22′ — 81°59′	81°44′	—
110 : 010	45 22 — 45 38	45 30	—
001 : 011	34 57 — 35 19	35 1	—
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	49 10 — 49 12	49 11	49°9′
$\bar{1}$11 : 001	50 48 — 51 3	50 56	49 7
011 : 110	—	58 10	58 40
$\bar{1}$12 : 011	—	23 43	23 57

I cristalli sono tavolari secondo [001].

Composto sodico $C_{16}H_{19}O_7Na$. Gr. 1,5 (un atomo) di sodio vengono disciolti nell' alcool assoluto, ed alla soluzione raffreddata vengono aggiunti successivamente gr. 13,1 (una molecola) di etere acetondicarbonico (purificato mediante il carbonato sodico ([1])) e gr. 12,6 (una molecola) di etere etossimetilenacetacetico. La miscela si riscalda e si colora in rosso. Si lascia in riposo per alcune ore e si aggiunge quindi una nuova quantità, uguale alla primitiva, di sodio disciolto nell' alcool; ha luogo un secondo riscaldamento, accompagnato da una abbondante separazione di aghi sottili che invadono tutto il recipiente. Il precipitato viene raccolto su filtro, lavato con alcool freddo e cristallizzato dall'alcool. Dalle acque madri si può ottenere per concentrazione una piccola quantità della stessa sostanza. La preparazione riesce anche senza la seconda aggiunta di etilato sodico purchè si abbandoni a sè stesso il miscuglio per maggior tempo; gli aghi si formano ugualmente poco a poco, il rendimento però è inferiore, Il primo metodo di preparazione dà un rendimento di circa 75 %.

([1]) Pechmann, Ann. d. Chem. **261**, 161. La preparazione riesce pure coll'etere acetondicarbonico grezzo, il riscaldamento è però naturalmente minore.

I. gr. 0,3443 di sostanza diedero, trattati in acido solforico, gr. 0,0708 di Na_2SO_4.

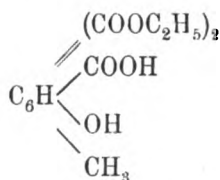
II. gr. 0,2505 di sostanza diedero nello stesso modo gr. 0,0512 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{19}O_7Na$
	I	II	
Na	6,66	6,62	6,65

La combinazione sodica è poco solubile nell' alcool a freddo, molto di più a caldo, e se ne separa per raffreddamento in aghi bianchi, lunghi, sottili. È anche poco solubile nell' acqua fredda mentre viene rapidamente decomposta dalla bollente. Dalle sue soluzioni gli acidi precipitano l'etere metilossitrimesinico.

Etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico.

$$C_6H \begin{cases} (COOC_2H_5)_2 \\ COOH \\ OH \\ CH_3 \end{cases}$$

Il composto sodico dianzi descritto si discioglie nell' acqua bollente; la soluzione fortemente concentrata si rapprende per raffreddamento in una massa di aghetti bianchi, costituiti dal sale sodico dell'etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico. La si discioglie nell'acqua e la si precipita con acido cloridrico diluito; l'etere si separa sotto forma di un liquido oleoso, molto denso, che lentamente, ma completamente, si solidifica in una massa cristallina. Il rendimento è teorico e la sostanza semplicemente disseccata su acido solforico è già in condizione di essere analizzata.

gr. 0,1691 di sostanza diedero gr. 0,3520 di CO_2 e gr. 0,0873 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}O_7$
C	56,77	56,76
H	5,73	5,40
O	37,50	37,84

L'etere non è solubile nell'acqua, lo è pochissimo nella ligroina, più facilmente nella benzina, molto nell'alcool e nell'etere. Da una miscela di benzina ed etere di petrolio cristallizza per raffreddamento in aghi che fondono a 137°-138°; il punto di fusione viene fortemente abbassato anche da traccie di sostanze estranee. Il percloruro di ferro colora fortemente in violetto la soluzione alcoolica. Si separa dal toluene, per raffreddamento, in cristalli bianchi, opachi; per evaporazione del solvente in bei cristallini, trasparenti e splendenti di abito assai variabile e la cui misura eseguita dal prof. La Valle diede i risultati seguenti:

Sistema: *monoclino*

$a : b : c = 1{,}40879 : 1 : 0{,}80810 \qquad \beta = 85^0 6' 52''$

Forme e combinazioni osservate:

$[100], [110], [\bar{1}10], [101], [011], [\bar{1}11], [\bar{1}01].$

Angoli	Misurati		Calcolati
	Limite	Medie	
100 : 110	54°22'-54°47'	54°32'	—
011 : 110	56 3 -57 41	56 30	—
011 : $\bar{1}$10	61 26 -61 49	61 49	—
100 : 101	56 29 -57 41	56 35	56°32'
101 : 110	69 19 -70 32	70 12	71 20
101 : 010	46 33 -47 59	47 2	46 51
011 : 0$\bar{1}$1	—	78 34	77 41

Il sale sodico $C_{14}H_{15}O_7Na + 3\ ^1/_2\ H_2O$ si separa delle soluzioni

acquose concentrate per raffreddamento in aghetti bianchi assai solubili. La sostanza, disseccata all'aria, contiene 3 ½ molecole d'acqua di cristallizzazione, che perde a circa 60°.

gr. 0,2703 di sostanza perdettero gr. 0,0449 di H_2O e lasciarono gr. 0,0499 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{15}O_7Na + 3\ ^1/_2\ H_2O$
H_2O	16,61	16,54
Na	5,98	6,04

Il sale riscaldato in tubo capillare fonde a circa 65° nella sua acqua di cristallizzazione, che si perde rapidamente a 100°; il sale anidro si rammollisce verso 130° e si trasforma verso 150° in un liquido gommoso.

Il sale di bario $(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4\,H_2O$ si ottiene dal precedente per doppia decomposizione come una sostanza bianca, pure solubile nell'acqua fredda, e che cristallizza dalla bollente per raffreddamento in aghetti sottilissimi. La sostanza disseccata all'aria diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2642 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0232 di H_2O e lasciarono gr. 0,0759 di $BaSO_4$.

gr. 0,2587 di sostanza diedero gr. 0,3961 di CO_2 e gr. 0,1137 di H_2O.

E su cenfo parti:

	trovato	calcolato per $(C_{14}H_{15}O_7)Ba + 4\,H_2O$
H_2O	8,78	9,01
Ba	16,91	17,15
C	41,76	42,05
H	4,88	4,76

L'etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico, si decompone per opera del calore in modo complicato. 14 gr. dell'etere puro furono introdotti in un palloncino annesso ad un recipiente collettore e riscaldati per due ore a bagno di sabbia, alla pressione di 60 mm.

ed alla temperatura di 220°-230° (tubo del termometro immerso nel liquido). Cessato l'abbondante sviluppo di anidride carbonica, durante il quale si raccolsero nel collettore poche goccie di un liquido dall'odore di cresolo, si disciolse nell'alcool la massa densa bruna rimasta nel palloncino, e ci si aggiunse cautamente una soluzione acquosa di idrato sodico. Essa determinò la separazione di una sostanza bianca cristallizzata in aghi, che, spremuta colla pompa, lavata con poca acqua fredda o decomposta con acido cloridrico diede origine ad un liquido oleoso giallo chiaro. Questo, estratto con etere, asciugato con cloruro di calcio e lasciato in riposo dopo evaporamento del solvente, solidificò lentamente in una massa cristallina presentante, previa opportuna purificazione, il punto di fusione, la composizione e tutte le altre proprietà dell'etere trietilico già descritto.

gr. 0,1250 di sostanza diedero gr. 0,2738 di CO_2 e gr. 0,0759 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{20}O_7$
C	59,74	59,26
H	6,74	6,17
O	33,52	34,57

Poichè l'etere acido era puro, non si può spiegare la formazione di una quantità così considerevole di etere neutro (circa 3 grammi) che ammettendo la eterificazione di una parte a spese dell'altra.

Le acque madri delle quali s'era separato il composto sodico dell'etere metilossitrimesinico vennero fatte bollire con un eccesso di idrato sodico e, dopo completo allontanamento dell'alcool, precipitate con acido cloridrico. Il precipitato cristallino, bianco, sabbioso, che così si ottiene, è appena solubile nell'acqua fredda, pochissimo anche nella bollente; viene facilmente disciolto dall'alcool, dall'etere, dall'acetone, discretamente dall'acido acetico, quasi affatto dalla benzina, dalla ligroina, dal cloroformio. La soluzione acquosa si colora in rosso violetto per aggiunta d'una goccia di percloruro di ferro. Cristallizza dall'alcool acquoso caldo in

aghetti, dall' acido acetico in foglioline argentee. Fonde a circa 295°-298° con abbondante sviluppo di gaz. La sostanza è anidra e diede all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,2317 di sostanza diedero gr. 0,4714 di CO_2 e gr. 0,0900 di H_2O.

E su cento parti:

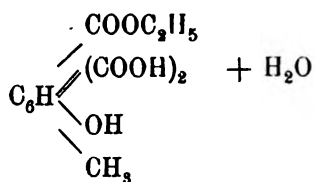
	trovato	calcolato per $C_9H_8O_5$
C	55,49	55,10
H	4,31	4,08
O	40,20	40,82

Tutte le proprietà dell'acido, eccettuato al punto di fusione coincidono con quelle dell'acido metaossiuvitinico che si trova descritto nella letteratura come una sostanza infusibile. Ho però potuto constatare che anche l'acido metaossiuvitinico preparato dal cloroformio e dell' etere acetacetico fonde a circa 295°-300°. Non rimane quindi alcun dubbio sulla identità delle due sostanze.

La eterificazione dell'etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico fu condotta facendo bollire a ricadere per 5 ore, gr. 4,4 dell'etere acido con alcool assoluto contenente il 3 °/₀ di acido cloridrico. L' alcool fu quindi distillato per tre quarti, il residuo diluito con acqua, neutralizzato con bicarbonato di sodio (la soda non si può adoperare poichè si combina coll' etere trietilico) ed estratto con etere. Il solvente abbandonò per evaporazione l'etere trietilico sotto forma di olio che solidificò completamente: rendimento gr. 0,7 corrispondenti al 14 °/₀ dell'etere acido adoperato. Dalle acque madri alcaline vennero riottenuti per precipitazione con acido cloridrico gr. 3,8 del composto primitivo.

Riguardo alle conclusioni che si possono trarre dalla decomposizione e dalla eterificazione dell'etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico, relativamente alla sua struttura, vedi la introduzione.

Etere monoetilico dell' acido metilossitrimesinico.

$$C_6H \begin{cases} COOC_2H_5 \\ (COOH)_2 \\ OH \\ CH_3 \end{cases} + H_2O$$

Esso si forma per ebollizione dell'etere sodiometilossitrimesinico colla quantità equimolecolare di idrato sodico disciolto in acqua. Il precipitato ottenuto acidificando il liquido fortemente concentrato e freddo, viene lavato con acqua fredda e cristallizzato dall'acqua bollente. La nuova sostanza si separa in lunghi aghi appiattiti che, asciugati all'aria, contengono ancora una molecola d'acqua, infatti:

gr. 0,2177 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0136 di H_2O e diedero gr. 0,4006 di CO_2 e gr. 0,0888 di H_2O.

E su cento parti:

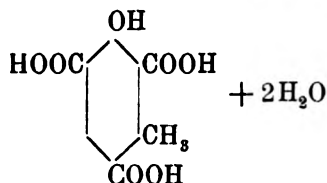
	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_7 + H_2O$
C	50,19	50,35
H	4,59	4,20
H_2O	6,25	6,29

La sostanza deacquificata fonde a 224° decomponendosi con sviluppo di anidride carbonica; è facilmente solubile nell'alcool e nell'etere, pochissimo nella benzina e nel toluene. Il cloruro ferrico ne colora in rosso violetto la soluzione acquosa.

Se si riscalda l'acido per qualche tempo un po' al disopra dal punto di fusione e lo si fa quindi bollire fino a che cessi lo sviluppo gazoso, rimane un liquido bruno incristallizzabile che ha l'odore del cresolo. Saponificandolo con soda bollente si ottiene una massa amorfa, insolubile, che non fu esaminata, ed una soluzione alcalina della quale l'acido cloridrico precipita acido metaossiuvitinico.

Acido metilossitrimesinico.

$$C_6(OH)(COOH)_3(CH_3) + 2H_2O$$

(OH; HOOC, COOH; CH₃; COOH)

Si ottiene quest'ultimo prodotto di saponificazione completa dall'etere metilossitrimesinico, facendo bollire uno qualunque degli eteri dianzi descritti con un eccesso di soda. Aggiungendo alla soluzione fortemente concentrata una quantità insufficiente di acido cloridrico, precipita un sale acido, adoperandolo in eccesso si ottiene un precipitato bianco cristallino dall' acido libero, che si lava con poca acqua fredda e si cristallizza dalla bollente. Si ottengono, con rendimento quasi teorico, degli aghi corti e duri che contengono due molecole d'acqua di cristallizzazione:

gr. 0,5343 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0686 di H_2O.

gr. 0,3369 di sostanza diedero gr. 5429 di CO_2 e gr. 0,1357 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8O_7 + 2\ H_2O$
H_2O	12,84	13,04
C	43,95	43,48
H	4,47	4,35

L'acido è facilmente solubile nell'alcool, meno nell'acqua e nell'acido acetico, quasi niente nell'etere e nel cloroformio. La soluzione acquosa dà col cloruro ferrico la solita colorazione rossa violetta. L'acido deacquificato, riscaldato rapidamente in tubo capillare, fonde a circa 257° per poi risolidificare improvvisamente e fondere di nuovo verso 280°. Ciò dipende probabilmente del formarsi dell'acido metaossiuvitinico; se lo si riscalda invece lentemente, si colora e si decompone, senza fondere a 257° come prima.

Se si riscalda leggermente l'acido deacquificato con pentacloruro di fosforo (1 molecola del primo per 4 del secondo) avviene una

reazione energica accompagnata dal liquefarsi della massa e dà abbondante sviluppo di acido cloridrico. Dopo aver fatto bollire per alcune ore si scaccia l' ossicloruro di fosforo e si decompone cautamente con acqua il residuo. La sostanza solida che si separa è quasi interamente solubile nell' acqua calda e non è altro che l'acido primitivo. Il pentacloruro di fosforo non ha quindi reagito sull'ossidrile fenico. Se invece, dopo cessato lo sviluppo di acido cloridrico, si riscalda in tubo chiuso a circa 140° e si procede come sopra, non si ottiene più l'acido, ma una sostanza molle, che poco a poco solidifica in una massa chiara, fragile, amorfa. Essa ha odore di tannico ed è probabilmente uno di quei prodotti di condensazione che si ottengono riscaldando con ossicloruro di fosforo gli ossiacidi aromatici. Non mi è riuscito di sostituire l'ossidrile fenico col cloro, e di preparare così l' acido clorometiltrimesinico.

Il sale acido di sodio $C_{10}H_7O_7Na + 3\,H_2O$ si ottiene come è detto sopra, o meglio mescolando quantità equimolecolari dell'acido e di idrato, o carbonato sodico. È poco solubile nell'acqua, e si separa sotto forma di una polvere cristallina, con tre molecole d' acqua che perde a 100°.

gr. 0,2785 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0468 di H_2O e diedero gr. 0,0609 di Na_2SO_4.

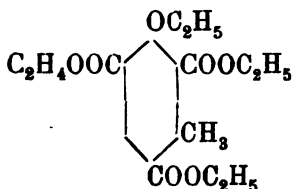
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_7O_7Na+3H_2O$
H_2O	16,80	17,09
Na	7,08	7,28

Il *sale bisodico* ed il *trisodico* sono molto solubili nell'acqua.

Etere metililetossiltrimesinico.

$$C_6H(OC_2H_5)(CH_3)(COOC_2H_5)_3$$

(formula di struttura: anello benzenico con OC_2H_5 in alto, C_2H_4OOC a sinistra, $COOC_2H_5$ a destra, CH_3 in basso a destra, $COOC_2H_5$ in basso)

Grammi 30 dell' etere sodiometilossitrimesinico vengono fatti bollire coll'ugual peso di ioduro di etile e con alcool, a ricadere.

La quantità d'alcool adoperata è dapprima insufficiente alla soluzione completa del composto sodico, ma esso viene poco a poco decomposto e disciolto finchè, dopo brevi ore di ebollizione, il liquido rimane limpido anche dopo raffreddamento. Si scaccia quindi l'alcool e l'eccesso di ioduro di etile, si aggiunge etere e una soluzione alcoolica di circa 1 grammo di sodio. Si forma un precipitato costituito dal sale sodico primitivo (gr. 7) che si filtra, mentre le acque madri alcoolico-eteree vengono sbattute con soda molto allungata, per allontanare le combinazioni non del tutto etereficate che posseggono ancora proprietà acide. Il trattamento con soda deve essere continuato fino a che un piccolo saggio, liberato dall'etere e disciolto nell'alcool, non si colora quasi più per aggiunta di cloruro ferrico. Dopo evaporamento del solvente rimane l'etere metiletossitrimesinico quasi puro, che si dissecca nel vuoto accanto ad acido solforico e paraffina; rendimento 18 grammi. Si presenta come un liquido oleoso, debolmente colorito in giallo, che in un miscuglio frigorifico di sale e neve diventa vischioso, ma non solidifica; il punto di ebollizione di una goccia determinato col metodo di Siwoloboff (¹) è circa 365°, ma a quella temperatura il liquido diventa bruno e si decompone parzialmente. L'analisi condusse ai seguenti risultati:

gr. 0,2602 di sostanza diedero gr. 0,5850 di CO_2 e gr. 0,1615 di H_2O.

E su cento parti:

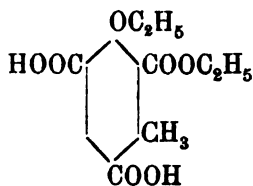
	trovato	calcolato per $C_{18}H_{24}O_7$
C	61,32	61,36
H	6,90	6,82
O	31,78	31,82

Etere monoetilico dell'acido metiletossitrimesinico.

OC_2H_5

HOOC — $COOC_2H_5$

CH_3

COOH

Esso si forma facendo bollire a ricadere per breve tempo una

(¹) Ber. d. d. chem. Ges 19, 795.

soluzione acquoso-alcoolica dell' etere neutro con soda diluita. Si acidifica, e si cristallizza dall' acqua bollente il precipitato poco solubile nella fredda. L'etere acido si separa in cristalli prismatici che fondono a 195°. Lo stesso corpo risulta come prodotto secondario della preparazione dell'etere neutro, quando si acidificano le acque alcaline di lavatura. L'analisi diede:

gr. 0,2800 di sostanza fornirono gr. 0,5808 di CO_2 e gr. 0,1395 di H_2O.

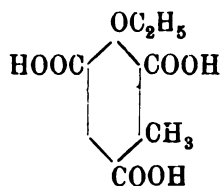
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}O_7$
C	56,57	56,76
H	5,54	5,41
O	37,89	37,83

gr. 0,2706 di sostanza vennero neutralizzati da cmc. 1,9 di soda normale. Teoria cmc. 1,8.

La soluzione acquosa dell'acido dà, per aggiunta di cloruro ferrico, un precipitato bruno. Secondo la regola di eterificazione e saponificazione di Meyer, la formula di struttura dell' etere acido è probabilmente quella scritta sopra; la saponificazione di uno dei gruppi carbossietili è resa piu difficile dalla presenza dei due sostituenti in posizione orto.

Acido metiletossitrimesinico.

OC_2H_5
HOOC / \ COOH
| |
\ / CH_3
COOH

Si fa bollire a lungo, dapprima con refrigerante a ricadere, poi senza, l'etere neutro, o quello acido, con soda concentrata in eccesso. Dalla soluzione, ridotta a piccolo volume l' acido cloridrico precipita lentamente una sostanza bianca, che si raccoglie su filtro, si lava cautamente con acqua fredda e si cristallizza dalla bollente. Sbattendo con etere si può ricavare anche l'acido rimasto disciolto nelle acque di lavatura. Il rendimento è quasi teorico.

Secondo le condizioni nelle quali si deposita, l'acido metiletossitrimesinico cristallizza in due forme diverse. Da soluzioni acquose non troppo concentrate si separa in aghetti, raggruppati in piccoli mammelloni, contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione che si elimina a 100°.

gr. 0,3013 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0188 di H_2O e diedero gr. 0,5557 di CO_2 e gr. 0,1173 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$
H_2O	6,24	6,29
C	50,30	50,35
H	4,33	4,19

Da soluzioni acquose fortemente concentrate si deposita invece sotto forma di croste, o mammelloncini, costituiti da cristalli anidri. La sostanza, disseccata dapprima all'aria, non perdette di peso a 100°, e diede quindi all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,2866 di sostanza diedero gr. 0,5637 di CO_2 e gr. 0,1185 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_7$
C	53,64	53,73
H	4,59	4,48
O	41,77	41,79

L'acido deacquificato fonde decomponendosi a 238°, l'anidro a 242°-243°.

I tentativi di ossidazione dell'acido metiletossitrimesinico riuscirono infruttuosi. L'ossidazione sul bagno maria bollente colla quantità calcolata di permanganato potassico in soluzione alcalina diluitissima (1 di permanganato, 200 d'acqua) aggiunta lentamente, dura per parecchi giorni anche con pochi grammi d'acido. Dal liquido concentrato ed acidificato si riottiene, estraendo con etere, soltanto quella parte dell'acido primitivo che non si è completamente decomposta. Se si ossida invece in soluzione acida, l'acido

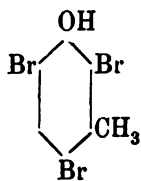
viene molto più rapidamente distrutto, ma non ho ottenuto nemmeno traccia, nè di un acido tetrabasico nè di un nuovo tribasico.

Bromurazione dell'acido metilossitrimesinico.

La bromurazione dell'acido metilossitrimesinico procede diversamente secondo che si opera in soluzione acquosa od acetica. Da una soluzione acquosa dell'etere, l'acqua di bromo precipita una sostanza bianca; si allontana l'eccesso di bromo con una goccia di soluzione d'acido solforoso, si filtra e si fa bollire con benzina il precipitato ben secco. Una parte facilmente solubile rimane nella benzina, un'altra, che si discioglie assai difficilmente, cristallizza per raffreddamento in aghetti.

La bromurazione in soluzione acetica induce quasi esclusivamente alla seconda sostanza. Si forma lentamente, a freddo, un precipitato cristallino, mentre le acque madri decolorate con acido solforoso e allungate con acqua forniscono una nuova quantità dello stesso prodotto. Il corpo è difficilmente solubile nella benzina ed identico a quello ottenuto per bromurazione in soluzione acquosa.

La sostanza facilmente solubile rimane, dopo svaporamento della benzina, sotto forma di un liquido giallo che si rapprende rapidamente in una massa fibrosa. Per cristallizzazione dell'alcool si formano degli aghetti corti, incolori, che fondono a 82°, la cui analisi condusse alla formula $C_7H_5OBr_3$ e che furono identificati col tribromometacresolo di Claus (¹).

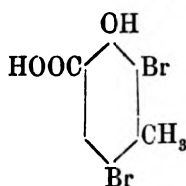
OH
Br Br
CH_3
Br

gr. 0,2747 di sostanza, dopo arroventati con calce, richiesero 24 cmc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

(¹) Journ. für. prakt. Chem 29, 59.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_5OBr_3$
Br	69,89	60,56

Arido bibromo-γ-cresotinico

$$
\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{HOOC}\diagup\diagdown\text{Br} \\
|\quad\quad| \\
\diagdown\diagup\text{CH}_3 \\
\text{Br}
\end{array}
$$

La sostanza difficilmente solubile in benzina cristallizza dall'alcool acquoso in aghetti bianchi, fondenti 233^0-234^0. Come risulta del suo tenore in bromo, proviene dall' acido metilossitrimesinico per sostituzione di due carbonili con altrettanti atomi del corpo alogeno. Infatti:

I. gr. 0,2532 di sostanza, arroventati con calce richiesero cmc. 16,25 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

II. gr. 0,2091 di sostanza ne richiesero cmc. 13,5.

E su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_8H_6O_3Br_2$
Br	51,34	51,65	51,61

Lo stesso br omoacido si ottiene bromurando l'acido γ-cresotinico in soluzione acetica. Già durante l'aggiunta del bromo si precipita una sostanza cristallina, la cui identità col corpo ottenuto dell'acido metilossitrimesinico è dimostrata al punto di fusione 233^0-234^0, dall'analisi, e dal complesso di tutte le altre sue proprietà.

gr. 0,1338 di sostanza, arroventati con calce, richiesero 8,6 cmc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_6O_3Br_2$
Br	51,57	51,61

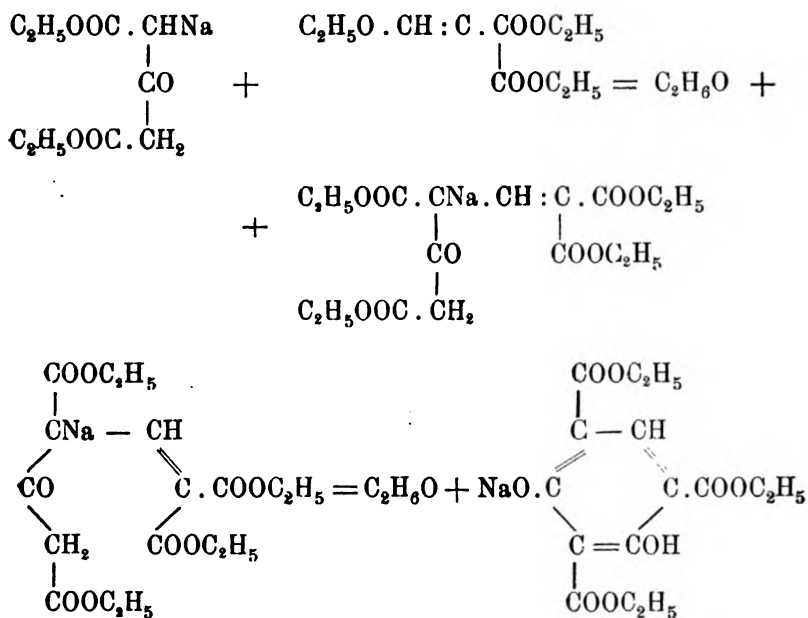
E poichè, secondo le regole di sostituzione nel nucleo aromatico, un bibromoderivato dell'acido γ-cresotinico ($OH : CH_3 : COOH =$ $= 1 : 3 : 6$) non può avere che la formola scritta sopra, rimane stabilito quale dei carbossili dell' acido metilossitrimesinico fu sostituito dal bromo.

II. Etere etossimetilenmalonico ed acetondicarbonico.

L'azione dell' etere etossimetilenmalonico sull' acetondicarbonico avviene in modo analogo a quella dell' etossimetilenacetacetico. Neppur questa volta sono riuscito ad isolare il prodotto diretto della reazione, cioè l'etere acetondicarbonico metenilmalonico bensì l' etere resorcintricarbonico (diossitrimesinico) che ne risulta per condensazione ciclica con eliminazione d'alcool.

$$\begin{array}{l} C_2H_5OOC . CHNa \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CO \\ \qquad\qquad | \\ C_2H_5OOC . CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5O . CH : C . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad COOC_2H_5 \end{array} = C_2H_6O +$$

$$+ \begin{array}{l} C_2H_5OOC . CNa . CH : C . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CO \qquad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5OOC . CH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CNa - CH \\ \diagup \qquad\quad \diagdown\!\diagdown \\ CO \qquad\quad C . COOC_2H_5 \\ \diagdown \qquad\quad \diagup \\ CH_2 \qquad COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = C_2H_6O + \begin{array}{l} \qquad COOC_2H_5 \\ \qquad | \\ \qquad C - CH \\ \quad /\!/ \qquad \diagdown\!\diagdown \\ NaO . C \qquad C . COOC_2H_5 \\ \quad \diagdown \qquad \diagup \\ \qquad C = COH \\ \qquad | \\ \qquad COOC_2H_5 \end{array}$$

Il rendimento in etere puro è tuttavia molto scarso, e non sorpassa il 25 % della teoria.

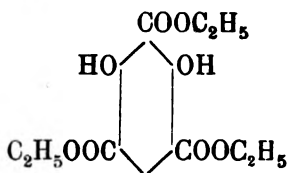
È importante il notare che, mentre per la preparazione dell' etere metilossitrimesinico non occorre adoperare etere acetondicar-

bonico puro, è necessario invece averlo tale per la condensazione coll'etere etossimetilenmalonico. Altrimenti l'etere acetacetico, che trovasi sempre contenuto nell'acetondicarbonico grezzo, dà origine ad una quantità considerevole di etere metilossitrimesinico difficile ad allontanare. Questa reazione anormale è forse dovuta ad uno spostamento del gruppo etossimetilenico; probabilmente l'etere etossimetilenmalonico trasforma l'acetacetico in etossimetilenacetacetico, e questo l'acetondicarbonico in metilossitrimesinico.

Dall'etere resorcintricarbonico si ottiene facilmente la monoamide, e da questa per saponificazione l'amide dell'acido libero. Un etere chetilico risulta dal trietilico per parziale saponificazione con idrato sodico, mentre la saponificazione completa conduce, eliminandosi anidride carbonica, ad un acido identico all'α-resorcindicarbonico di Senhofer e Brunner [1].

Parte sperimentale.

Etere resorcintricarbonico (diossitrimesinico)

$$\begin{array}{ccc} & COOC_2H_5 & \\ HO & \text{(anello benzenico)} & OH \\ C_2H_5OOC & & COOC_2H_5 \end{array}$$

Una soluzione di gr. 2,2 (un atomo) di sodio in gr. 25 circa di alcool assoluto viene addizionata di gr. 19,4 (una molecola) di etere acetondicarbonico isolato dalla combinazione ramica, e di gr. 20,7 (una molecola) di etere etossimetilenmalonico; il liquido si riscalda, si colora in rosso scuro e si intorbida. Dopo una mezz'ora si aggiunge altrettanta soluzione di etilato sodico; ha luogo un nuovo inalzamento di temperatura, e la soluzione si rapprende in una massa gelatinosa. Dopo alcune ore si discioglie tutto in acqua, si acidifica con acido cloridrico, e si cristallizza più volte dell'alcol la sostanza molle separatasi. S'ottengono così 10 gr. circa

[1] Jahresber 1880, 835; Ber. d. d. chem. Ges. 13, Ref. 930.

di un corpo cristallizzato in aghi bianchi, la cui analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2577 di sostanza diedero gr. 0,5265 di CO_2 e gr. 0,1319 di H_2O.

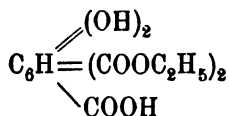
II. gr. 0,2961 di sostanza diedero gr. 0,6012 di CO_2 e gr. 0,1473 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{13}H_{18}O_8$
C	55,63	55,38	55,22
H	5,69	5,53	5,52
O	38,68	39,09	39,26

L'etere resorcintricarbonico è assai facilmente solubile nella benzina e nel toluene, abbastanza nell'alcool bollente, poco nel freddo. Da questo solvente si separa in aghi splendenti, che fondono a 104°-105°. La soluzione alcolica si colora in rosso violetto col cloruro ferrico.

Etere bietilico dell'acido resorcintricarbonico.

$$C_6H \begin{cases} (OH)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \\ COOH \end{cases}$$

Si ottiene quest'etere acido facendo bollire il neutro, colla quantità equimolecolare di soda. Dopo raffreddamento si toglie quella porzione di sostanza che non si è decomposta, si concentra il liquido e lo si acidifica. Il precipitato risultante viene spremuto alla pompa, lavato con acqua e cristallizzato dell' acqua alcoolica. Si hanno così degli aghetti sottili, assai facilmente solubili nell'alcol, che perdono a 100° l'acqua di cristallizzazione e fondono a 150°-151°.

gr. 0,2063 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0117 di H_2O.

gr. 0,2354 di sostanza diedero gr. 0,4258 di CO_2 e gr. 0,1122 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{14}O_8 + H_2O$
H_2O	5,67	5,69
C	49,33	49,37
H	5,29	5,06

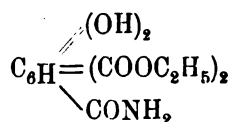
Sale di sodio $C_{13}H_{13}O_8Na$. Se si concentra fortemente il liquido filtrato proveniente dalla saponificazione, si formano per raffreddamento lunghi aghi fibrosi che, dopo spremuti e lavati con poca acqua fredda, sono già sufficientemente puri per le analisi. La sostanza disseccata all'aria è anidra.

gr. 0,1609 di sostanza diedero gr. 0,0357 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{13}O_8Na$
Na	7,19	7,19

Amide dell'etere bietilico dell'acido resorcintricarbonico.

$$C_6H \equiv \begin{matrix} (OH)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \\ CONH_2 \end{matrix}$$

Si prepara facilmente la amide dell'etere acido sopra descritto disciogliendolo nell'ammoniaca acquosa fredda concentrata. Incomincia tosto la separazione di una sostanza cristallina bianca, la cui quantità aumenta sino a formare una pottiglia densa. Dopo un giorno, senza separare il precipitato dalle acque madri si aggiunge acido cloridrico, si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool. Le acque madri alcooliche svaporate fino a secco, lasciano un residuo costituito dal miscuglio dell'amide coll'etere inalterato. Le due sostanze si possono separare mediante l'ammoniaca diluita che lascia indisciolto l'etere; dalla soluzione si riprecipita l'amide acidificando. L'analisi diede i seguenti valori.

gr. 0,2344 di sostanza diedero gr. 0,4538 di CO_2 e gr. 0,1123 di H_2O.

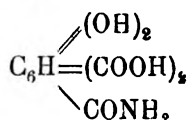
gr. 0,2848 di sostanza diedero cmc. 11,8 di N alla temperatura di 26° ed alla pressione ridotta a zero di 761,6 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{13}NO_7$
C	52,80	52,53
H	5,32	5,06
N	4,65	4,71
O	37,23	37,70

L'amide è difficilmente solubile nell'alcool, anche bollente, e ne cristallizza in aghi bianchi che fondono a 218°-219°.

Monoamide dell'acido resorcintricarbonico.

$$C_6H \begin{cases} (OH)_2 \\ (COOH)_2 \\ CONH_2 \end{cases}$$

Se si fa bollire con soda l'amide dell'etere acido, i gruppi carbossietili si saponificano, mentre rimane inalterato il gruppo amidico. Per ottenere il precipitato sotto forma facilmente purificabile è necessario acidificare con acido cloridrico il liquido mentre è ancora bollente; se si aspetta invece che sia freddo, il prodotto si separa sotto forma di fiocchi sottili che otturano i pori del filtro e quando sono secchi rimangono aderenti alla carta. Siccome la amide è quasi insolubile nei solventi ordinarii, fatta eccezione per l'acido acetico, mi sono limitato a lavarla accuratamente con acqua, e analizzarla tale e quale. I numeri ottenuti, benchè non coincidano con quelli richiesti dalla teoria, pure non lasciano alcun dubbio sulla formola da attribuire alla sostanza.

gr. 1462 di sostanza diedero gr. 0,2430 di CO_2 e gr. 0,0432 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7NO_7$
C	45,53	44,81
H	3,28	2,90

La amide fonde a circa 245°, decomponendosi. I suoi sali alcalini sono assai solubili nell'acqua.

Il sale di bario: $C_9H_5NBa + 3H_2O$ viene ottenuto per doppia decomposizione da una soluzione ammoniacale dell'amide liberata per ebollizione dell'eccesso di ammoniaca. Il precipitato cristallino polveroso risultante, benchè poco solubile, si può cristallizzare dall'acqua bollente e se ne separa sotto forma di aghetti incolori. Disseccati all'aria contengono 3 molecole d'acqua che perdono per riscaldamento.

gr. 0,2702 di sostanza perdettero a 140° gr. 0,0339 di H_2O e lasciarono gr. 0,1434 di $BaSO_4$

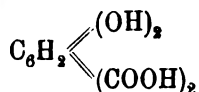
gr. 0,1518 di sostanza perdettero a 140° gr. 0,0193 di H_2O e lasciarono gr. 0,0818 di $BaSO_4$.

gr. 0,3010 di sostanza diedero cmc. 9 di N alla temperatura di 28° ed alla pressione ridotta a zero di 761,6 mm.

E su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$
H_2O	11,55	12,71	12,56
Br	31,22	31,68	31,86
N		3,32	3,26

Acido α-resodicarbonico.

$$C_6H_2\langle^{(OH)_2}_{(COOH)_2}$$

Si fa bollire l'etere resorcintricarbonico con idrato sodico in eccesso, e si aggiunga quindi acido cloridrico al liquido bollente. Si depone rapidamente un precipitato abbondante, costituito da foglioline argentee che basta lavare con acqua fredda per avere in condizioni di purezza tale da essere analizzate. Esse posseggono la composizione di un acido resorcindicarbonico, infatti:

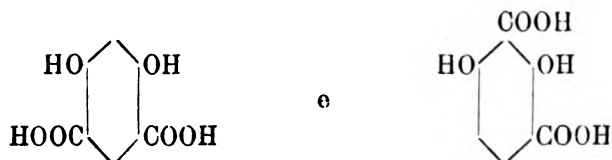
gr. 0,2410 di sostanza diedero gr. 0,4280 di CO_2 e gr. 0,0728 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_6O_6$
C	48,43	48,48
H	3,36	3,03
O	48,21	48,49

La sostanza fonde a 304°-305°, è appena solubile nell' acqua fredda, ed assai poco anche nella bollente, dalla quale cristallizza in foglioline argentee; si discioglie meglio nell' alcool. Invece dell'acido corrispondente all'etere se ne è così ottenuto un altro che ne differisce per contenere una molecola di anidride carbonica in meno. Se invece di operare come fu indicato, si lascia raffreddare il liquido risultante dalla saponificazione prima di acidificarla, si ottiene un'altra sostanza cristallizzata in aghi setacei che è senza dubbio un sale di sodio acido. Questo sale è poco stabile poichè, facendolo cristallizzare dell' acqua, si decompone poco a poco nel sale neutro facilmente solubile e nell'acido libero, che si deposita sotto forma di una polvere cristallina. Infatti la analisi di cristalli apparentemente omogenei diede una quantità di sodio molto minore di quella richiesta dalla teoria.

Per ciò che riguarda la struttura dell' acido, la scelta è possibile soltanto tra le due formule:

HO, OH, HOOC, COOH (anello benzenico) e COOH, HO, OH, COOH (anello benzenico)

Ora sono conosciuti due acidi corrispondenti a queste formule: l'uno preparato da Tiemann e Lewy [1] dell'aldeide corrispondente per fusione con potassa, chiamato acido resorcindicarbonico e descritto come una sostanza facilmente solubile nell' acqua, cristallizzata in aghi e fondente a 194°; l' altro, l' acido α-resodicarbonico [2] di Senhofer e Brunner, ottenuto per riscaldamento in tubo chiuso della resorcina con carbonato di ammonio, e descritto come una sostanza pochissimo solubile anche nell' acqua bollente, più facilmente nell' alcool e nell' etere, e cristallizzata in tavole microscopiche fondenti a 276°.

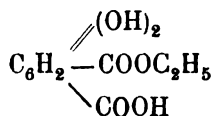
Qualora si ammetta che nella reazione di Tiemann-Lewy non sia avvenuta qualche trasposizione molecolare, l'acido da me ottenuto deve essere identico all'uno od altro dei due. Il confronto

[1] Ber. d. d. chem. 10, 2212.
[2] Loco citato.

tra le proprietà esclude tosto l'acido di Tiemann, mentre si rende assai probabile l'identità con quella di Senhofer e Brunner, ad onta della differenza considerevole nei punti di fusione. Per togliere ogni dubbio ho ripreparato quest' ultimo acido col metodo di Senhofer, modificato solo in ciò che invece di fare avvenire la reazione in un tempo solo, ho prima preparato l' acido β-resorcilico secondo Bistrzycky e Kostanecki ed ho riscaldato quest' ultimo in tubo chiuso a 160^0 con acqua e bicarbonato di sodio. L'acido, cristallizzato dall' acqua, presentò il punto di fusione dato da me, non quello più basso di Senhofer e Brunner.

Per meglio constatare l'identità dei due acidi, e colla speranza di poterne stabilire la formula di struttura li ho eterificati ambidue col metodo di Fischer e collo stesso risultato. Dopo aver fatto bollire con una quantità venti volte maggiore (quella necessaria alla completa soluzione a caldo) di acido cloridrico alcoolico al 3 $^0/_0$, il liquido fu svaporato a bagno maria e al residuo solido triturato con una soluzione allungata di carbonato sodico che disciolse quasi tutto.

Etere monoetilico dell'acido α-resodicarbonico

$$C_6H_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ COOC_2H_5 \\ COOH \end{cases}$$

La parte disciolta nel carbonato sodico, che è un miscuglio dell'etere monoetilico e dell'acido inalterato, venne riprecipitata con acido cloridrico, e ripetutamente cristallizzata dall'alcool acquoso, finchè al punto di fusione si fosse fissato a 202^0-203^0.

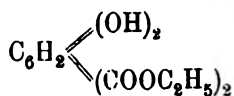
Se l'etere contiene acido libero fonde a circa 212^0, ma lascia un residuo che diventa liquido a temperatura assai più alta. L'etere monoetilico cristallizza in aghi appiattiti splendenti.

gr. 0,2060 di sostanza diedero gr. 0,3985 di CO_2 e gr. 0,0887 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_6$
C	52,76	53,10
H	4,78	4,42
O	42,46	42,48

Etere α-resodicarbonico.

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$$

La piccola parte rimasta indisciolta nel carbonato di sodio, si scioglie difficilmente nell'alcool e ne cristallizza per raffreddamento in lunghi aghi appiattiti, che fondono a 137°. La sostanza si rilevò all'analisi come l'etere neutro dell'acido α-resodicarbonico, infatti:

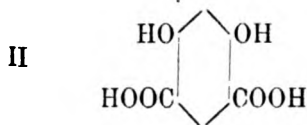
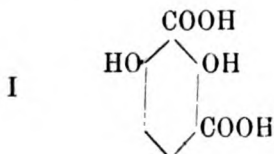
gr. 0,0886 di sostanza diedero gr. 0,1843 di CO_2 e gr. 0,0478 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{14}O_6$
C	56,73	56,69
H	5,99	5,51
O	37,28	37,80

Così in questo, come nel caso precedentemente studiato, la eterificazione non dà un risultato decisivo; se da un lato la piccola quantità di etere bietilico formatosi rende più probabile la formola I per l'acido α-resodicarbonico,

I: anello benzenico con COOH in alto, HO e OH ai lati, COOH in basso a destra

II: anello benzenico con HO e OH in alto, HOOC e COOH in basso

dall'altro, recenti ricerche (1) tendono a dimostrare che il carbossile si elimina facilmente quando si trova tra due gruppi in posizione orto, e quindi la formazione dell'acido tricarbossilico sarebbe più in armonia colla formola II. Lascio quindi aperta la questione della struttura, e mi propongo di studiare anche l'acido di Tiemann dal punto di vista della eterificazione. Qualora si fosse po-

(1) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1549.

tuto preparare l'etere malonicometenilacetacetico ed il suo derivato per condensazione ciclica, che avrebbe dovuto avere la formula simmetrica II, il problema sarebbe stato risolto; disgraziatamente però, come risulta dalla introduzione, la reazione non è riuscita.

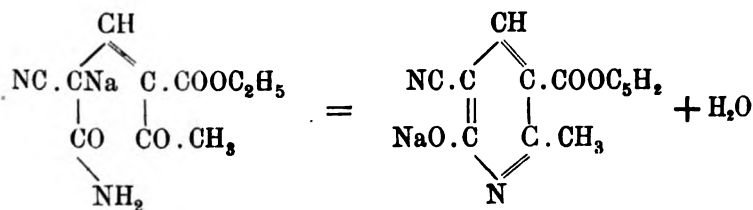
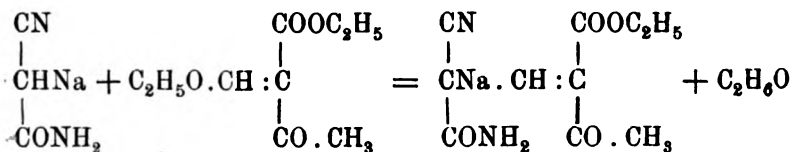
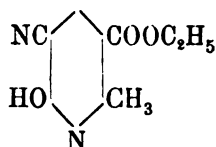
III. Etere etossimetilenacetacetico e cianacetamide.

Alla soluzione di 21 grammi di cianacetamide in 300 grammi circa di alcool assoluto, raffreddata sino a cristallizzazione incipiente, vennero aggiunti 5,5 grammi di sodio pure disciolto in alcool, i quali determinarono la separazione di un abbondante precipitato bianco del composto sodico dell'amide. Nella pottiglia così ottenuta si versarono 46,5 grammi di etere etossimetilenacetacetico; la massa si riscaldò e si arrossì notevolmente ed il precipitato primitivo scomparve per dar luogo ad un'altra sostanza dall'aspetto polveroso. Dopo alcune ore si filtrò, ed il precipitato ben lavato con alcool fu disciolto in acqua e decomposto con acido cloridrico; le acque madri alcooliche, riunite a quelle di lavatura, diedero per concentrazione una nuova porzione del sale sodico che fu decomposto come sopra. Si ottennero in totale 36 grammi (70 % della teoria) del prodotto grezzo colorato in rosso, formatosi in virtù della reazione.

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CHNa \\ | \\ CONH_2 \end{array} + \begin{array}{l} \qquad\qquad COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_2H_5O.CH:C \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CO.CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CN \qquad\quad COOC_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CNa.CH:C \\ | \qquad\qquad | \\ CONH_2 \quad CO.CH_3 \end{array} + C_2H_6O$$

$$\begin{array}{c} CH \\ \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ NC.CNa \qquad C.COOC_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad CO.CH_3 \\ \diagdown \\ NH_2 \end{array} = \begin{array}{c} CH \\ \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown \\ NC.C \qquad C.COOC_5H_2 \\ \| \qquad\qquad | \\ NaO.C \qquad C.CH_3 \\ \diagdown \;\; \diagup\!\!\diagup \\ N \end{array} + H_2O$$

Etere dell'acido α'-ossi-β'-ciano-α-picolin-β-carbonico.

NC / \ COOC₂H₅
HO \ / CH₃
N

Il metodo migliore di purificazione del prodotto grezzo consiste nel discioglierlo nell'alcool acquoso bollente, e nell'aggiungervi la quantità equimolecolare di potassa alcolica. Se si è adoperata una quantità sufficiente di alcool, della voluta concentrazione (80 $^0/_0$ circa) non si forma nel liquido caldo che un debole precipitato polveroso, costituito dalle impurità, che si deposita immediatamente. Se si filtra e si lascia raffreddare, il tutto si rapprende in una massa di cristalli incolori che si spremono alla pompa e si cristallizzano, se occorre, dall'alcool acquoso.

Il *sale potassico* così ottenuto si presenta sotto forma di lammette incolore, molto solubili nell'acqua, poco nell'alcool concentrato, la cui analisi conduce alla formula $C_{10}H_9N_2O_3K$.

gr. 0,1350 di sostanza diedero gr. 0,0470 di K_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9N_2O_3K$
K	15,61	15,98

Dal detto sale gli acidi mettono in libertà l'etere, che si può cristallizzare dall'alcool, o dalla benzina. Dal primo solvente si deposita in foglioline splendenti, incolore; dal secondo in cui è molto meno solubile, sotto forma di una polvere cristallina. L'analisi fornì i risultati seguenti:

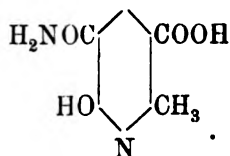
gr. 0,2314 di sostanza diedero gr. 0,4961 di CO_2 e gr. 0,1046 di H_2O.

gr. 0,2492 di sostanza diedero 28,6 cmc. di N alla temperatura di 16,5 ed alla pressione ridotta a zero di 760,1 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_3$
C	58,47	53,25
H	5,02	4,85
N	13,38	13,59
O	23,13	23,31

Acido α′-ossi-β′-carbonamide-α-picolin-β-carbonico.

```
H2NOC/\COOH
     |  |
   HO\/CH3
      N
```

L'etere descritto si può saponificare, tanto disciogliendolo nell'acido solforico concentrato e precipitando quindi con acqua, quanto facendolo bollire a lungo con potassa, o soda acquosa. Nell' un caso e nell'altro la saponificazione si estende anche al gruppo cianogeno, che si trasforma nell'amidico; non sono riuscito ad isolare nessun prodotto intermedio. La nuova sostanza non è di facile purificazione, perchè pochissimo solubile nei solventi ordinarii; dall'acqua bollente si deposita sotto forma di polvere cristallina incolora; riscaldato in tubo capillare si annerisce verso i 300° senza fondere. L'analisi diede:

gr. 0,2341 di sostanza diedero gr. 0,4243 di CO_2 e gr. 0,0923 di H_2O.

gr. 0,2929 di sostanza fornirono cmc. 35,4 di N alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a zero di 760,4 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8N_2O_4$
C	49,43	48,98
H	4,38	4,08
N	14,31	14,29
O	31,88	32,65

Acido α α'-ossipicolin-β β'-dicarbonico.

```
HOOC/\COOH
    |  |
  HO\ /CH3
     N
```

L'acido si ottiene riscaldando, o l'etere, o la monoamide sopra descritta con acido cloridrico (d = 1,1) in tubo chiuso per un paio d'ore a 120°. Dopo raffreddamento si trova il liquido attreversato da lunghi cristalli aghiformi appiattiti che si ricristallizzano dall'acqua. La nuova sostanza disseccata all'aria contiene una molecola d'acqua, che perde lentamente nel vuoto a temperatura ordinaria, rapidamente a 100°. Fonde a 303. L'analisi diede:

gr. 0,2443 di sostanza diedero gr. 0,3994 di CO_2 e gr. 0,1003 di H_2O.

gr. 0,2473 di sostanza fornirono cmc. 14,2 di N alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 762,1 mm.

gr. 0,2427 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0203 di H_2O.

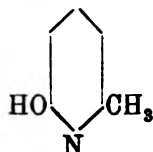
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_7NO_5 + H_2O$
C	44,59	44,65
H	4,56	4,18
N	6,73	6,51
H_2O	8,36	8,37

L'acido cristallizza dell'acqua in laminette quadrangolari; spesso però insieme ad esse si depositano dei lunghi aghi i quali però, in seno al liquido stesso si vanno poco a poco trasformando nelle laminette. Il fenomeno avviene lentamente e richiede parecchi giorni. La poca quantità di sostanza a mia disposizione non mi permise di studiare, se si trattò di un caso di dimorfismo e di trasformazione di una forma nell'altra più stabile.

La soluzione ammoniacale dell'acido, liberata per ebollizione dell'eccesso di ammoniaca, non precipita con cloruro di bario, cloruro mercurico, solfato di rame, acqua di bromo; dà col nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso, solubile nell'acido nitrico; non si colora col percloruro di ferro.

α,α'-Ossipicolina.

HO–C₅H₃N–CH₃ (anello piridinico con HO e CH_3 nelle posizioni α,α' rispetto a N)

Se l'acido ossipicolindicarbonico si continuà a riscaldare in tubo chiuso con acido cloridrico, per molte ore a 120⁰, o per poche a 130⁰, nel liquido raffreddato non si trovano più cristalli, e si nota, all'aprire del tubo, abbondante sviluppo di anidride carbonica. Il liquido bruno e torbido risultante si filtra, e si evapora a secco a bagno maria fino ad eliminazione dell'acido cloridrico in eccesso. Il residuo, che è il cloridrato della α,α'-ossipicolina, si scioglie in poca acqua, e si addiziona della quantità equimolecolare di idrato sodico; il liquido si rapprende in una massa di cristalli che si purificano ricristallizzandoli dall'acqua bollente. S'ottengono così degli aghi incolori, splendenti, che all'aria sfioriscono rapidamente diventando bianchi ed opachi. La quantità d'acqua di cristallizzazione non si potè determinare esattamente appunto per la rapidità colla quale viene eliminata, l'analisi diede numeri oscillanti tra 4 e 5 molecole.

La base anidra si separa dalla benzina, o dal toluene, in cristalli grossi, ma non ben sviluppati che fondono a 157⁰; è anzi solubile nell'alcool, poco nell'etere. All'analisi diede:

gr. 0,1910 di sostanza diedero gr. 0,4636 di CO_2 e gr. 0,1161 di H_2O.

gr. 0,2406 di sostanza fornirono cmc. 26,1 di N alla temperatura di 11⁰ ed alla pressione ridotta a zero di 756,8 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per C_6H_7NO
C	66,09	66,06
H	6,75	6,42
N	12,88	12,84
O	14,28	14,68

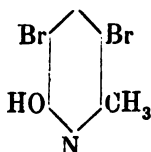
Una soluzione della base in acqua acidulata con acido cloridrico, svaporata a bagno maria sino a completa eliminazione dell'eccesso d'acido, lascia un residuo sciropposo che si consolida per raffreddamento in una massa di cristalli prismatici del cloridrato. Il sale greggio disseccato all'aria fonde a circa 80°-85° e contiene una gran quantità d'acqua di cristallizzazione che perde lentamente, quando venga tenuto per molto tempo a temperatura di poco inferiore agli 80°. Il sale idrato riscaldato sopra i 100° si decompone parzialmente colorandosi in bruno, il sale anidro fonde al disopra di 150°.

Il cloroplatinato è una sostanza cristallina solubilissima nell'acqua, nell'alcool e nell'etere,

β,β'-*Dibromo-α,α'-ossipicolina.*

Br Br

HO CH_3

N

Le soluzioni acquose della ossipicolina decolorano immediatamente l'acqua di bromo, dando origine ad un abbondante precipitato bianco. Si allontana l'eccesso di bromo con bisolfito sodico e si cristallizza la nuova sostanza dall'alcool. Si ottengono così degli aghi bianchi, pochissimo solubili nell'acqua, molto nell'alcool caldo, che riscaldati in tubo capillare, dapprima si rammolliscono, poi fondono a 238°-239° annerendo. L'analisi conduce alla formula d'un bibromoderivato, la cui costituzione è data dalle note regole di sostituzione nel nucleo piridico.

gr. 0,2079 di sostanza fornirono cmc. 9,1 di N alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 759 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_5Br_2NO$
N	5,11	5,24

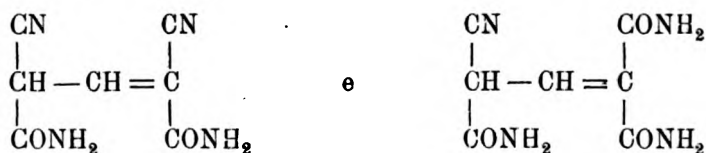
Messina. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1889-Luglio 1900.

Condensazione della cianacetamide col cloroformio;

nota di G. ERRERA.

(Giunta il 1 ottobre 1900).

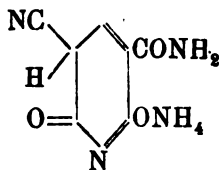
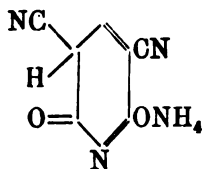
In una nota pubblicata sotto lo stesso titolo in questa Gazzetta, descrissi due sostanze ottenute, l'una per azione dell'etilato sodico sopra un miscuglio di cianacetamide e cloroformio, l'altra dalla precedente per trattamento con acido solforico concentrato, alle quali attribuì rispettivamente le due formule di struttura:

$$\begin{array}{ccc} CN & & CN \\ | & & | \\ CH & - CH = & C \\ | & & | \\ CONH_2 & & CONH_2 \end{array} \quad e \quad \begin{array}{ccc} CN & & CONH_2 \\ | & & | \\ CH & - CH = & C \\ | & & | \\ CONH_2 & & CONH_2 \end{array}$$

Ma dopochè Guthzeit [1] ha dimostrato che il composto da me [2] preparato per una reazione analoga, partendo dall'etere cianacetico, e ritenuto la amide dell'etere dicarbossilglutaconico, è invece l'isomero sale di ammonio dell'etere diossidinicotinico, si deve ritenere che una trasposizione molecolare analoga avvenga anche nei due derivati della cianacetamide dianzi indicati e che essi quindi siano due sali ammonici così costituiti:

$$\begin{array}{ccc} & \diagup\diagdown & \\ NC & & CN \\ | & & | \\ HO & & ONH_4 \\ & \diagdown\diagup & \\ & N & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & \diagup\diagdown & \\ NC & & CONH_2 \\ | & & | \\ HO & & ONH_4 \\ & \diagdown\diagup & \\ & N & \end{array}$$

(1) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 779.
(2) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1241.

ovvero (1)

```
NC                          NC
   \  /\                       \  /\
    |   CN                      |   CONH2
H /                         H /
O=  |   |ONH4               O=  |   |ONH4
    \  /                        \  /
     N                           N
```

Nulla ho da modificare intorno ai risultati sperimentati della nota precedente. Alle analisi già fatte aggiungo a conferma le seguenti:

gr. 0,2333 di sostanza diedero gr. 0,3632 di CO_2 e gr. 0,0962 di H_2O.

gr. 0,1487 di sostanza diedero cmc. 36,7 di N alla temperatura di 14° ed alla pressione ridotta a zero di 749 mm.

gr. 0,2006 di sostanza perdettero gr. 0,0185 d'acqua.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_6N_4O_2 + H_2O$
C	42,46	42,86
H	4,58	4,08
N	28,66	28,57
H_2O	9,22	9,18

gr. 0,1309 di sostanza deacquificata diedero cmc. 34,9 di N alla temperatura di 17° ed alla pressione ridotta a zero di 762,7 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_6N_4O_2$
N	31,14	31,46

gr. 0,2189 di sostanza diedero gr. 0,3312 di CO_2 e gr. 0,0931 di H_2O.

gr. 0,1453 di sostanza perdettero gr. 0,0064 di H_2O.

(1) La posizione dell'idrogeno nelle due formule chetoniche è scelto ad arbitrio.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_3 + {}^1/_2 H_2O$
C	41,26	40,97
H	4,72	4,39
H_2O	4,40	4,39

gr. 0,1358 di sostanza deacquificata fornirono cmc. 34,5 di N alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 756 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_3$
N	28,91	28,57

Per quanto riguarda le proprietà, aggiungo queste nuove osservazioni.

Il *sale di ammonio della α,α′-diossi-β,β′-dicianpiridina* (o della tautomera ossichetodiciandiidropiridina) si può cristallizzare dall'acido cloridrico ($d = 1,1$) senza che si decomponga. Se lo si fa bollire, anche a lungo, con acqua contenente disciolta la quantità equimolecolare di idrato sodico, non si nota sviluppo di ammoniaca, e dal liquido notevolmente concentrato gli acidi minerali riprecipitano il composto primitivo. Qualora si adoperi un grande eccesso di idrato sodico e si lasci, prolungando la ebollizione, che il liquido si concentri molto, si sviluppa della ammoniaca, ma si ottiene un miscuglio di prodotti di decomposizione avanzata. Non sono riuscito ad isolare la diossidicianpiridina corrispondente al sale di ammonio.

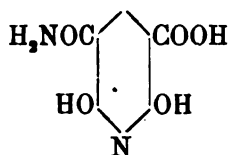
Il *sale di ammonio della α,α′-diossi-β,β′-ciancarbonamidepiridina* eventualmente della tautomera ossichetociancarbonamidediidropiridina) che si ottiene, come è noto, dal precedente sale per soluzione nell'acido solforico concentrato e caldo e precipitazione con acqua, si può rendere perfettamente incolore, cristallizzandolo dall'acqua con carbone animale. Si scioglie facilmente nelle basi, assai poco nell'acqua, meno ancora nell'acqua contenente sali di ammonio, tanto è vero che una soluzione acquosa satura a freddo precipita per aggiunta di cloruro ammonico. Nemmeno in questo caso sono riuscito ad isolare la diossiciancarbonamidepiridina cor-

rispondente. Facendo bollire per parecchie ore il sale di ammonio in recipiente aperto con un eccesso di idrato sodico (1 : 10 molecole) e precipitando quindi con un acido, ho ottenuto prodotti, all'apparenza non costituiti da una sola sostanza e che, dopo cristallizzati dall'acqua diedero all'analisi una quantità di azoto ancora molto superiore a quella richiesta dal composto desiderato (1,5 — 2 $^0/_0$). Questi prodotti, disciolti nell'ammoniaca e liberati per ebollizione dell'eccesso di alcali, richiesero una sostanza, non perfettamente pura, ma vicina per proprietà e composizione al sale di ammonio primitivo.

Il considerare le sostanze suddette come sali di ammonio di piridine costituite è consigliato dalla analogia, nè viene escluso in modo assoluto dalle proprietà loro; pure non è scevro di qualche difficoltà. Il fatto per il quale non sono ancor riuscito a trovare una spiegazione soddisfacente è che le soluzioni acquose bollite a lungo con soda, anche in eccesso, in recipiente aperto, o non perdano affatto ammoniaca o la abbandonino molto stentatamente e con una reazione non netta. Le vecchie formule invece lo interpretano naturalmente.

Per spiegare poi la inalterabilità dei due sali ammonici in presenza di un grande eccesso di acido cloridrico, o solforico, bisogna ammettere avanti alla loro pochissima solubilità, che le piridine sostituite da cui derivano funzionino da acidi molto forti, paragonabili ai minerali, ciò che non si sarebbe potuto desumere a priori della loro struttura e che anzi appare assai strano. Ciò ammesso si capisce facilmente perchè il cloruro di ammonio diminuisca la solubilità del sale di ammonio della diossiciancarbonamidepiridina; un aumento infatti della quantità degli ioni NH_4, provoca una diminuzione nella concentrazione dell'altro ione, e quindi la precipitazione di una parte del sale.

Monoamide dell'acido α,α'-diossi-β,β'-piridindicarbonico.

```
H2NOC/\COOH
     |  |
   HO\ /OH
      N
```

Se si fa bollire la diossiciancarbonamidepiridina con una solu-

zione acquosa di potassa in grande eccesso, concentrando fortemente il liquido, si nota alla fine dell'operazione sviluppo di ammoniaca. L'aggiunta di un acido determina la precipitazione d'una sostanza che, decolorata con carbone animale, cristallizza dell'acqua in aghetti bianchi. Essa è poco solubile tanto nell'acqua che nell'alcool, fonde a 213° decomponendosi con sviluppo di anidride carbonica, disseccata all'aria non contiene acqua di cristallizzazione, come dalla seguente analisi che conduce alla formula scritta sopra.

gr. 0,2294 di sostanza diedero gr. 0,3568 di CO_2 e gr. 0,0772 di H_2O.

gr. 0,1320 di sostanza diedero cmc. 17,4 di N alla temperatura di 28°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 757,6 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_4N_2N_4$
C	42,38	42,42
H	3,74	3,03
N	14,52	14,14
O	39,36	40,41

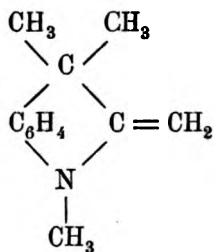
Messina. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1900.

Sopra la formola di costituzione della base di E. Fischer.

Replica di K. BRUNNER.

(*Giunta il 29 febbraio 1901*).

G. Plancher alla fine della sua memoria intitolata " nuove ricerche sull' azione dei ioduri alcoolici sugli indoli „ (1) pretende avere prima di me proposto e provato la formola

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown C \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4 \quad C = CH_2 \\ \diagdown N \diagup \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

per la base di E. Fischer, la quale fu interpretata fin allora come derivato della diidrochinolina.

Per confutare le asserzioni ingiuste di Plancher allego le pubblicazioni relative all' argomento lasciando al lettore di giudicare se il Plancher abbia il diritto di rivendicare la priorità di avere dato la nuova costituzione ai corpi dei quali si tratta.

1. In data 19, I, 1898 il Plancher pubblicò nella Chemiker-Zeitung (2) una nota " Synthese der Dihydrochinoline aus den Indolen „ nella quale egli dimostra che, facendo uso d' un metodo del Brunner (3) si ottiene dal fenilidrazone del isopropilchetone una base, la quale, trattata col ioduro di metile fornisce il iodidrato di quella base, che fin allora fu da lui qualificata come " dimetildiidrochinolina „.

(1) Gazz. Chim. it. 30, pag. 557.

(2) Cöthener Chemiker Zeitung 1898, pag. 37.

(3) Si tratta di quella reazione che io aveva scoperta nel 1895, che conduce alla formazione di indoline dagli idrazoni di aldeidi e chetoni che contengono il gruppo isopropile. Lo studio di questa reazione e la sua applicazione ulteriore me l' era riservata io. (Monatshefte für Chemie 17, pag. 281) (1896).

2. Il 16 marzo 1898 (1) presentai alla redazione dei Sitzungsberichte des deutschen naturn. medicin. Vereines für Böhmen Lotos „ una nota sulla sintesi della base che fin allora fu creduta essere la trimetildiidrochinolina e per la prima volta allora proposi la sopra esposta formola e questa sola.

3. Il 25 marzo 1898 fu ricevuto dalla redazione dei “ Berl. Berichte „ una memoria mia intitolata “ Über die E. Fischer'sche aus Methylketol und Iodmethyl darstellbare Base „ (2). È vero che in questa pubblicazione oltre alla formola in discussione accennai anche ad un' altra, tenendo conto d' un modo di esprimere la costituzione delle basi quaternarie chinoliniche, messo avanti dal Claus.

Ciò però non cambia nulla al fatto che io fui il primo a dimostrare la base di Fischer non essere un derivato della chinolina ma bensì dell'indolina e questo senza dubbio è l'essenziale di tutta la questione.

4. Nella memoria “ Über die Methiglierung der Indole „, giunta alla redazione dei “ Berl. Ber. „ il 13 V. 1898 (3), il Plancher, alla fine della parte generale, si esprime come segue:

“ Vorläufig kann man daher die Frage nach ihrer Constitution (der in Rede stehenden Base) nicht als vollkommen erledigt betrachten. „

5. Nella seduta della R. Accademia d. Lincei del 19, VI, 1898 il Plancher e il Betinelli (4) presentarono un lavoro in cui espongono una prova indiretta della giustezza della formola indolinica della base.

6. Poco più di un mese dopo, il 25, VII, 1898 (5), in ogni modo molto prima che io potessi avere conoscenza di queste esperienze, io presentai alla redazione dei “ Berl. Berichte „ un lavoro, in cui con prova positiva dimostrai che la formola proposta da me fosse giusta.

Risulta a mio parere, da quanto esposi, che nessun fatto prova il

(1) Lotos 1898, XVIII. Bd, 3. Heft. pag. 78.
(2) Berl. Ber. 1898, XXXI, pag. 612.
(3) Berl. Ber. 1898, XXXI, pag. 1488.
(4) Rendiconti Lincei VII, 1° sem. pag. 367.
(5) Berl. Ber. 1898, XXXI, pag. 1943.

Plancher aver prima di me propagata la formola di costituzione della base di Fischer.

È vero che in un passo della memoria sopra menzionata della " Chemiker Zeitung „ fa precedere il termine Diidrochinoline dall'abbreviatura " sog. „ (cosidette), ma questo non prova null'altro, se non che egli non aveva piena sicurezza sulla giustezza della formola fin'allora da lui appoggiata, e quantunque io ammetta aver egli presa allora in considerazione la formola nuova, non posso in alcun modo concedere, che il diritto di priorità venga basato sopra un'idea premurosamente rinchiusa nel proprio seno dell'autore.

Praga, 24, II, 1901.

---

68. Prof. P. Spica — Padova.
69. Stazione Agraria — Palermo.
70. R. Osservatorio — Palermo.
71. Lab.º di Chimica farmaceutica — Palermo.
72. R. Scuola per gl'Ingegneri — Palermo.
73. Prof. Martini — Pescia.
74. Prof. Cavazzi — Bologna.
75. Prof. G. Tassinari — Genova.
76. Prof. G. Spica — Venezia.
77. R. Istituto Tecnico — Lecce.
78. Prof. Teodoro Leone — Palermo.

Stampato nella Tipografia « Lo Statuto »
Palermo — via Monteleone, 23.

MEMORIE GIUNTE PER LA PUBBLICAZIONE

	Data d'arrivo
Zunino V. — Sulla densità specifica delle soluzioni di mannite ed acido borico	22 novem. 1900
Bruni e Pappadà — Sulla natura e proprietà delle soluzioni colloidi	25 detto
Oliveri V. e Romano F. — Sulle culture del grano e della vite	5 dicembre »
Oddo G. — Eterificazione per mezzo dei sali inorganici	10 detto
Bertini C. — Prodotti di condensazione dell'estere cianacetico con aldeidi	22 detto
Biginelli P. — Composizione e costituzione chimica del gaz arsenicale delle tappezzerie . . .	7 gennaro 1901
Betti M. — Reazione generale di condensazione fra β naftolo, aldeidi ed amine	13 detto
Coppadoro A. — Sulla reciproca influenza di due azioni catalitiche nello stesso mezzo . . .	16 detto
Levi M. G. — Sull' energia basica dell' ossido di argento in soluzione	» detto
Montemartini C. ed Egidi U. — Studj sugli acidi del fosforo	18 detto
Giorgis e Feliciani — Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione dell'acqua per l'alimentazione delle caldaie	1 febbraro »
Ponzio — Azione dell' acido nitrico sugli alcooli secondari	2 detto
Garelli F. e Bassani V. — Esperienze crioscopiche con joduro di metilene	8 detto
Mazara G. e Guarnieri P. — Azione del cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico . .	2 marzo »
Venturi G. A. — Sul benzilcarvacrol e sul benzilmetacresol.	2 detto
Formenti C. — Analisi di supposte Bauxiti italiane .	7 detto
Pellizzari e Roncagliolo — Ricerche sul guanazolo .	11 detto
Ponzio — Sugli α dichetoni simmetrici della serie grassa	14 detto
Pellizzari e Roncagliolo — Sulle fenilamidoguanidine isomeriche.	» detto
Pellizzari e Rickards — Composti dell'amidofenilguanidina con le aldeidi e coi chetoni	» detto
Salvadori A. — Ancora sulla legge della conservazione del peso	25 detto

Prezzo di ogni fascicolo separato L. 4.

Anno XXXI, 1901. (Parte I) Fascicolo III.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Avvertenze: — 1°. Non si darà corso ad alcun reclamo per mancata recezione, che perverrà oltre il mese dalla pubblicazione del fascicolo al quale si riferisce; — 2°. Per dare corso alla richiesta di cambiamento d'indirizzo, occorre accompagnarvi la fascetta con la quale si riceve il fascicolo.

Prezzo di abbonamento L. 30 all'anno

Abbonamento per l'estero L. 34 all'anno

ROMA
presso
LA DIREZIONE DELLA «GAZZETTA CHIMICA»
Via Panisperna, 89.

Pubblicato 1901.

ELENCO DEGLI ABBONATI

CHE HANNO PAGATO PEL 1901

26. R. Istituto Tecnico — Perugia.
27. R. Istituto Tecnico — Cremona.
28. Istituto Agrario sperimentale — Perugia.
29. Prof. F. Garelli — Ferrara.
30. Prof. Brugnatelli — Pavia.
31. Lab.° di Chimica generale — Pavia.
32. Prof. Giorgis — Roma.
33. Prof. Balbiano — Roma.
34. Istituto di Chimica farmaceutica — Roma.
35. Lab.° di Chimica farmaceutica — Genova.

Stampato nella Tipografia « Lo Statuto »
Palermo — via Monteleone, 23.

La denitrificazione nel suolo agrario;

nota di G. AMPOLA e C. ULPIANI.

In un recente lavoro " sulla Nitrificazione dell'Azoto organico " Omelianski [1] ha potuto stabilire sperimentalmente, che l' Azoto organico ossia l'Azoto delle sostanze proteiche, l' Azoto amidico e amminico (peptone, asparagina, urea, metil-, dimetil ammina) ha bisogno di essere ridotto in forma di ammoniaca per poter essere nitrificato dalle nitrosomonadi. In un lavoro [2], pubblicato alcuni mesi prima, noi, per la denitrificazione, avevamo pure esattamente delimitato il campo d' azione, in cui s' esercita l'attività dei batteri denitrificanti. L'Azoto dell'ammoniaca, dell'idrazina, dell'idrossilammina non è svolto da questi batteri allo stato elementare; così pure l'azoto amminico ed amidico e quello dei nitroderivati; in scarsa misura e, solo in funzione della sua saponificabilità, quello dei nitrati dei radicali alcoolici. Per essere svolto allo stato elementare l'Azoto deve essere in soluzione come radicale ossigenato e allo stato ionico, quale è nelle soluzioni diluite dei nitrati e dei nitriti, ossia nella forma stessa, in cui è condotto dall' attività dei batteri nitrificanti. La denitrificazione si riallaccia così alla nitrificazione, in quanto i prodotti terminali di questa fermentazione costituiscono il punto di partenza per l' azione dei denitrificatori.

In altre parole, perchè il fenomeno della nitrificazione si compia, l' Azoto, quale è integrato dalla sintesi vegetale nella molecola complessa delle proteine, ha da percorrere una vera scala disintegrativa fino alla sua mineralizzazione completa.

Effettivamente, le forze, che sono in giuoco in questi processi, appartengono alla Biologia. Così, nei mammiferi, le proteine alimentari vengono dapprima scisse in un gruppo carboidrato e in un gruppo azotato, il quale poi attraverso una successione di modificazioni idrolitiche nella quasi totalità abbandona l'organismo nella

(1) Omelianski, Centralblatt. f. Bact. II, Abt. 1899, p. 473.

(2) Ampola e Ulpiani, Gazz. Chim., t. XXIX, p. 1ª, 1899.

forma di urea. Ora l'urea non è direttamente, per se, nitrificabile: perchè la sua nitrificazione avvenga è necessario, che intervenga un altro grande fattore naturale, la fermentazione ammoniacale dell'urea, quale si compie nello stallatico.

Il B. ureae completa il lavoro del protoplasma dei mammiferi e conduce così l'azoto proteico al suo ultimo limite di riduzione — al carbonato d'ammoniaca. — Su questo Azoto minerale soltanto può agire la Nitrosomonas, che dopo averlo ossidato ad acido nitroso cede il posto al Nitrobatterio, che dall'acido nitroso va all'acido nitrico. Segue il fenomeno della denitrificazione, per cui si ritorna all'Azoto libero e basta ora pensare al B. radicicola, che nelle praterie fissa sulle radici delle leguminose l'Azoto atmosferico per chiudere il ciclo biologico dell'Azoto, ciclo non interrotto di azioni biochimiche e di movimenti fermentativi, che si succedono l'un l'altro simbioticamente, serie continua d'integrazioni, disintegrazioni, idrolisi, ossidazioni e riduzioni, per cui questo elemento, che fu chiamato " privo di vita " sembra invece godere della più elevata funzionalità vitale.

Di questo ciclo, il momento, che maggiormente interessa l'agricoltura è quello nel quale la nitrificazione cede il posto alla denitrificazione, momento, in cui il prezioso prodotto dei nitrificanti, il nitrato, corre il pericolo di essere sottratto all'assorbimento vegetale. Che la possibilità astratta di queste perdite di Azoto esista nel suolo arabile è oramai fuori di dubbio. La concimazione con stallatico equivale ad un vero innesto di germi denitrificanti nel suolo e noi per i primi abbiamo potuto isolarli dal terreno e dimostrare la grande resistenza, che essi oppongono alla temperatura, alla luce, all'essiccamento, all'inanizione. Ciò che attualmente forma l'oggetto di una questione, di cui si occupa gran numero di studiosi è, se nel suolo arabile siano effettivamente realizzate le condizioni necessarie, perchè queste perdite di Azoto si avverino e si avverino in una proporzione praticamente dannosa alla produzione agricola.

Warington (1) e Dehérain (2) negano, che la denitrificazione abbia un'importanza pratica: al contrario in Germania questa importanza

(1) Warington, Journ. of. the Royal agric. soc. of England. 3 s., V. 8, p. 4.
(2) Dehérain, Ann. agron., 1898.

è ammessa e numerose esperienze culturali si sono instituite da i più diversi punti di vista per dimostrarla.

I risultati contradditori che si sono ottenuti, hanno dato origine a molte teorie, le quali, se hanno da una parte complicata la questione, dimostrano pur tuttavia, quale straordinaria complessità presenti l'analisi di un fenomeno fermentativo, quando si voglia scendere dalle ricerche di laboratorio nella pratica. L'esposizione critica di queste vedute, che noi tenteremo, metterà in rilievo una circostanza fondamentale che concilierà molte contraddizioni e gioverà alla soluzione di una questione di così alta importanza per l'economia dell'azoto.

Gli studi di Winogradki (1) hanno fatto conoscere che i batteri nitrificanti per svilupparsi non hanno bisogno di Carbonio organico, anzi nei suoi ultimi lavori la presenzà di sostanza organica nel terreno è stata dimostrata esiziale al loro sviluppo e si sono accuratamente ricercati i limiti di peptone, glucosio, sali organici ecc. che nei sostrati nutritivi ritardano e impediscono lo sviluppo di questi batteri. Questi limiti sono così bassi da ricordare l'azione degli ordinari antisettici.

Invece per lo sviluppo dei denitrificanti la presenza della sostanza organica è condizione fondamentale.

Il primo ad accennare ad una relazione fra la quantità di sostanza organica distrutta e il nitrato consumato fu il Dehérain (2), che in una sua esperienza trova che la riduzione del nitrato è incompleta, quando la quantità dell'amido è notevolmente inferiore a quella del nitrato impiegato (mgr. 200 di amido per mgr. 500 di nitrato di sodio) e che solo si può ottenere la distruzione completa del nitrato aggiungendo altri 200 mgr. di amido. In seguito Iensen (3) osserva pure una relazione fra il glucosio distrutto e il nitrato, perchè in una serie di sostrati con quantità crescenti di glucosio (0,4-0,6-0,8-1 $^0/_0$) trova, che deve aggiungere rispettivamente 3.5.5.6 volte la quantità di due centigrammi di nitrato di sodio, perchè lo zucchero scompaia. Dietro le nostre ricerche (4) questo nesso fu dimostrato direttamente e reso quantitativo. Ope-

(1) Centr. f. Bact. 1899, 329, 377 e 429.
(2) Dehérain, Ann. agron., t. XXXIII, 4.
(3) Iensen, Centr. f. Bact. II, Abt. III, 97.
(4) Ampola e Ulpiani, Gazz. Chim., t. XXVIII, p. 1a, 1898.

rando in assenza di aria con un apparecchio speciale (¹) noi potemmo determinare con metodi esatti i prodotti terminali della fermentazione e giungere così all'equazione chimica:

$$5C^6H^{12}O^6 + 24KNO^3 = 24KHCO^3 + 6CO^2 + 18H^2O + 12N^2$$

nella quale formola tutti i membri furono determinati con l'esperienza, cioè il bicarbonato potassico fu dosato alcalimetricamente e per spostamento dell'acido carbonico, l'acido carbonico libero e l'Azoto furono dosati coi metodi di Hempel e l'Azoto identificato facendone la determinazione della densità col metodo di Bunsen.

L'innesto fu fatto con un simil- Piocianeo (B. denitrificans V°) da noi isolato direttamente dal terreno della campagna Romana.

Veniva così sperimentalmente stabilito, che nell'anidride carbonica, che si sviluppa, passa tutto il Carbonio contenuto nel Glucosio e tutto l'ossigeno contenuto nel nitrato, mentre l'Azoto si svolge allo stato elementare. In questo trasporto dell'ossigeno — dal nitrato sulla sostanza organica — di cui la cellula batterica è il veicolo meraviglioso sta tutta l'essenza della denitrificazione.

La sostanza organica non serve soltanto alla alimentazione dei batteri e alla costruzione del loro corpo, ma entra in reazione nella demolizione del nitrato.

Questi studi puramente teorici hanno trovato nella esperienza agraria attraverso a molte incertezze una sorprendente conferma.

Come si sa fu Wagner (²) il primo a dimostrare che l'utilizzazione da parte delle piante dell'Azoto nitrico, ammoniacale, dell'Azoto dell'orina e dell'Azoto organico dato sotto forma di erbe verdi, veniva considerevolmente diminuita per una contemporanea concimazione di stallatico fresco di cavallo e di bove per la presenza in questi concimi di microrganismi che distruggono il nitrato. Anche Maercker (³) e i suoi collaboratori spiegano il fenomeno col numero e con l'attività dei microrganismi che si trovano nello stallatico e numerose ricerche, in cui furono prese

(¹) Ampola e Ulpiani, Per la tecnica delle colture anerobiche — Rivista d'igiene e Sanità pubblica, X, n. 23, 1899.

(²) Wagner, Landw. Versuchsstat. Bd. 48, pag. 264.

(³) Maercker, Iahrbuch der agrik, chem. Versuchsstat. Halle 1895-1896.

in considerazione 52 specie d'ingrassi differenti, furono impiantate nella stazione sperimentale di Halle per dimostrare che la forza denitrificante di un dato concime varia con la specie animale, sicchè il concime di cavallo è più attivo ossia portato nel suolo insieme al nitrato dà la raccolta minore, meno attivo è quello di vacca, mentre quello di pecora ha le proprietà denitrificanti più deboli. La paglia sarebbe anche ricca di germi denitrificanti e uno stallatico sarebbe tanto più dannoso per il nitrato per quanto più paglia contiene.

In questa medesima direzione sono le vedute di Schneidewind e Müller [1]. Secondo questi autori dieci grammi di concime distruggono il doppio di nitrato che non cinque grammi e se la paglia ha un'azione denitrificante maggiore del concime ciò si spiega perchè la paglia contiene più sostanza organica secca e quindi una maggiore quantità di materiale adibibile per l'accrescimento dei batteri.

Ancora più spinte sono le idee di Gerlach [2]. Un dato concime ha una data forza nitrificante e una data forza denitrificante. Se prevale la prima si può impunemente aggiungere del nitrato di sodio al concime senza che l'utilizzazione dell'Azoto ne soffra: nel caso contrario, quando prevale l'azione denitrificante, verrà più o meno distrutto il nitrato presente nel suolo e la raccolta sarà diminuita.

Tutte queste teorie, per cui le cause del fenomeno sono ricercate nel numero maggiore e minore dei germi denitrificanti contenuti nello stallatico, sembrano prescindere dalla potenzialità, che hanno i batteri di moltiplicarsi rapidamente.

D'altra parte le esperienze di Krüger e Schneidewind [3] hanno messo fuor di dubbio che il terreno per se stesso contiene la sua provvista di denitrificanti, in quanto che si hanno i medesimi fenomeni impiegando concime sterilizzato e non sterilizzato.

L'ipotesi di Iensen [4] e Stutzer [5] spiega il fenomeno da un punto di vista più generale, che armonizza perfettamente con le

(1) Schneidewind e Müller, Iourn. f. Landw. Bd. 45, pag. 173.
(2) Gerlach, Iahresbericht der landw. Versuchsstat. Posen 1898-1899.
(3) Krüger e Schneidewind, Landw. Iahrbuch 1899, p. 217.
(4) Iensen, Centr. f. Bact., II Abt. Bd 8, pag. 622.
(5) Stutzer, Centr f. Bact. II, Abt. Bd. 3, pag. 698.

conoscenze che si posseggono sul meccanismo biochimico della denitrificazione. Secondo Iensen e Stutzer la condizione fondamentale della denitrificazione è la presenza nel concime e nella paglia di sostanze organiche speciali (peptoni, xilosi, sali organici ecc.), le quali sostanze servono ai batteri come fonte di energia per la distruzione del nitrato. Queste sostanze organiche diminuiscono con l'invecchiare del concime, con la sua maturazione, per cui solo la paglia non fermentata e il concime fresco possono servire di sostrato alla attività dei denitrificanti.

Questa teoria permette la spiegazione dei fenomeni così contraddittori trovati dagli esperimentatori. Wagner ([1]) in una esperienza durata quattrocento giorni aveva trovato che mescolando due grammi di nitrato di potassio e quattro chili di terra di giardino non si aveva alcun sviluppo di azoto libero. Ciò secondo le vedute di Iensen e Stutzer si spiega per la deficienza della terra in sostanze cariche di energia tensiva essendo l'humus incapace di fornire alimento ed energia ai denitrificanti. — Noi abbiamo in corso delle esperienze in questa direzione e fin da ora possiamo confermare queste vedute teoriche.

Dehérain ([2]) ad esempio trova che aggiungendo dell'amido insieme al nitrato alla terra si ha una vivace denitrificazione. Iensen il quale, come noi, aveva trovato che l'amido per se non può alimentare i denitrificanti, spiega il fenomeno ammettendo una fermentazione dell'amido per cui si produca acido butirrico, ossia sostanze cariche di quella energia che è necessaria alla demolizione della molecola del nitrato.

Elegantissima è l'interpretazione, data da Stutzer, di una esperienza di Maercker ([3]). Questi paragonando di fronte al nitrato l'azione di un concime che aveva sterilizzato ripetutamente a 120 e l'azione della paglia trattata con antisettici ebbe specialmente nel caso del concime una raccolta scarsissima, sicchè per salvare la sua teoria del numero dei germi fu costretto ad ammettere che nella sterilizzazione si formano sostanze dannose alla vegetazione. Invece Stutzer spiega il fenomeno ammettendo, che la paglia con l'aggiunta di mezzi antisettici conserva invariata la sua quantità

([1]) Wagner, Landw. Vers-Stat., Bd. 48, p. 338.

([2]) Dehérain, Ann. agron., 1898.

([3]) Maercker, l. cit., 1896, p. 44 e 65.

di energia, mentre il concime di cavallo col calore s'idrolizza più facilmente diventando più adatto per i batteri.

Anche le differenze di azioni rinvenute da tutti gli esperimentatori fra il concime di cavallo, di bove e di pecora e che erano state spiegate con un contenuto maggiore o minore di germi vengono secondo Stutzer spiegate ammettendo, che nel canale intestinale della pecora le sostanze alimentari vengono maggiormente digerite ed utilizzate, che non nell'intestino del cavallo, sicchè il concime di pecora risulta più povero di quella energia necessaria per la denitrificazione.

Nonostante che questa teoria concili perfettamente i risultati delle ricerche di laboratorio e delle esperienze agrarie, in questi ultimi anni sono sorte altre vedute. Rudorf ([1]) ad esempio ha emesso un'altra teoria per cui la minore utilizzazione dell'Azoto viene collegato ad una azione della paglia e del concime affatto meccanica, che renderebbe il terreno troppo sciolto e poroso, sicchè la raccolta ne verrebbe pregiudicata. La spiegazione di Rudorf è stata infirmata da Krüger e Schneidewind ([2]) i quali dietro numerose esperienze hanno dimostrato che la maggiore scioltezza del terreno prodotta dalla concimazione con stallatico e paglia non ha nessuna influenza sulla raccolta: 1.° perchè questa diminuzione della raccolta può sempre essere evitata da maggiori quantità di nitrato — 2.° perchè per le leguminose non si ha nessuna diminuzione della raccolta in seguito a concimazione con stallatico — 3.° perchè con una concimazione con paglia ridotta in polvere, per la quale la proprietà meccanica del suolo non viene quasi affatto alterata si aveva una diminuzione della raccolta molto più considerevole che adoperando la paglia grezza — 4.° perchè con una concimazione con ogni altra sostanza alimentare che può servire di nutrimento agli organismi che decompongono il nitrato, sostanze, le quali non mutano punto le proprietà meccaniche del terreno, hanno luogo gli stessi fenomeni, che si osservano adoperando lo stallatico e la paglia.

Partendo da un altro punto di vista Pfeiffer e Lemmerman ([3])

([1]) Rudorf, Fuhling's landw. Zeitung, 1898, p. 56, 96, 128.

([2]) Krüger e Schneidewind, Landw. Iahrbuch, 1899, p. 217.

([3]) Lemmermann, Iena (H. Pohle) 1900.

giungono pure a ridurre l'importanza della denitrificazione nella grande pratica ad una proporzione minima.

In una serie di esperienze in vasi in cui prima della semina fu determinato l'Azoto della terra, del seme, del nitrato e del concime e dopo la raccolta l'Azoto residuo della terra e quello accumulato nel prodotto vegetale, instituendo così il bilancio completo dell'Azoto, gli autori giungono al risultato che solo l'otto per cento (gr. 0,167 su gr. 2,075) dell'Azoto è stato perduto sotto forma di Azoto elementare. La maggior parte dell'Azoto del concime rimane nel terreno senza essere utilizzato dalle piante per opera sopratutto di microrganismi diversi dai denitrificanti, i quali sono portati nel terreno col concime e nel terreno trovano le condizioni adattate per il loro sviluppo fissando nel loro protoplasma l'Azoto organico del concime e sottraendolo così alla vita vegetale a cui aprirebbero una concorrenza ben più temibile della denitrificazione.

Anche Godlewski e Ragoyski [1] sono entrati in questa direzione ed ammettono che la massima parte dell'Azoto impiegato nelle concimazioni esagerate resta nel suolo trasformato in combinazioni insolubili (ma però facilmente nitrificabili) e che solo una minima parte sfugge in forma di Azoto libero.

A noi sembra che da questi sperimentatori venga complicata, per non dire spostata, la questione. Le loro esperienze sono indirizzate a determinare se, portando nel terreno una quantità di concime di molto superiore a quella usata nella pratica agricola si abbia da parte delle piante una utilizzazione dell' Azoto proporzionale e da esse risulta, ciò che dagli agricoltori si sapeva già, cioè, che i limiti della fertilità non possono molto elevarsi per mezzo del concime, sia perchè con una concimazione esagerata si modificano profondamente le proprietà fisico-meccaniche del terreno, come pensa Rudorf, sia perchè, come ammettono Pfeiffer e Lemmerman, il terreno viene trasformato in un grande vivaio di microrganismi, che entrano in lotta con le piante immagazzinando l'Azoto del concime, sia come pensiamo noi, sulla scorta dei lavori di Winogradski e Omelianski, perchè elevando molto il tasso della sostanza organica in una terra viene ad essere ostacolata la nitrificazione. La denitrificazione non può essere chiamata in causa in

[1] Ragoyski e Godlewski, Anzeiger der Ak. d. Wess in Krakau, 1899.

queste ricerche sulla utilizzazione dell'Azoto complessivo del concime, perchè solo su i nitrati e su i nitriti si esercita l'azione dei batteri denitrificanti. Il punto di partenza della questione, che si è tanto dibattuta in questi primi anni è questo: quale è la causa della minore utilizzazione dell'Azoto da parte delle piante, quando si portino nel terreno contemporaneamente al nitrato di sodio, stallatico fresco o grandi quantità di stallatico? Ridotta in questi termini, la questione è secondo noi perfettamente risoluta nel senso che in tali circostanze interviene la denitrificazione del nitrato impiegato, perchè nel suolo coesistono tutte le condizioni necessarie per la produzione di questo fenomeno ossia germi, nitrato, sostanza organica assimilabile.

La dimostrazione diretta che in queste condizioni si abbia effettivamente la demolizione del nitrato e lo sviluppo dell'Azoto allo stato elementare è stata da noi tentata con la seguente esperienza.

In un boccione della capacità di 10 litri si sono introdotti quattro chili di terra e grammi 30 di nitrato di sodio. Il boccione, riempito d'acqua è innestato con colture di diversi batteri denitrificanti (250 cmc. di brodo in fermentazione) è stato chiuso con un tappo di gomma attraversato da un tubo a svolgimento che conduceva il gas da raccogliere in un cilindro di vetro ripieno di una soluzione di idrato-sodico, che pescava in una bacinella. Nel medesimo giorno incominciò lo sviluppo del gas ed ecco le quantità che furono raccolte.

22 Maggio	1899				Data	dell'innesto			
5 Giugno	„	si	raccolsero	cmc.	711	a	0°	e 760	mm.
24 „	„	„	„	„	717	„		„	„
9 Luglio	„	„	„	„	642	„		„	„
30 „	„	„	„	„	872	„		„	„
21 Agosto	„	„	„	„	719	„		„	„
12 Settembre	„	„	„	„	244	„		„	„
				cmc.	3905				

La quantità di Azoto contenuto nei grammi 30 di nitrato di sodio impiegato è di cmc. 3930.

La quantità di Azoto prodotto dalla denitrificazione dal 22 Maggio al 12 Settembre è di cmc. 3905.

L'esperienza fu condotta alla temperatura del laboratorio.

Il 22 Marzo 1900 fu ripetuta l'esperienza precedente pure alla temperatura del laboratorio. Furono impiegate le medesime quantità di nitrato di sodio e 250 cmc. di brodo in fermentazione per l'innesto: solo invece di 4 chili di terra ne furono adoperati 8 e quindi risultò aumentata la concentrazione del nitrato, che venne ad essere del 0,60 %, perchè occorsero solo 5 litri di liquido per colmare il boccione. Anche questa volta incominciò subito lo sviluppo del gas: però dopo alcune settimane incominciò a decrescere e in breve si arrestò del tutto. Sorpresi, rimovemmo il tappo che chiudeva il collo del boccione: si ebbe quasi un'esplosione e quasi un quinto del contenuto del boccione fu proiettato al di fuori.

La schiuma che portava con sè piccoli detriti vegetali della terra, aveva ermeticamente tappato l'orificio interno del tubo di svolgimento, sicchè l'Azoto sviluppato dalla fermentazione era rimasto nel boccione sotto una considerevole pressione.

I risultati di queste ricerche pongono fuori dubbio, che in presenza di sostanza organica assimilabile il nitrato di sodio è completamente ridotto ad Azoto libero. L'obiezione, che le condizioni delle nostre esperienze (terreno rinchiuso in un boccione) non sono quelle della campagna libera non ha valore, quando si rifletta, che l'attività dei denitrificanti si svolge tanto in condizioni aerobiche come in condizioni anaerobiche e che già a livello delle radici l'aria che filtra perde attraverso gli strati superiori del terreno quasi tutto il suo ossigeno e che specialmente dopo una pioggia possono realizzarsi nel suolo condizioni di anaerobiosi assoluta.

Lo sviluppo così completo di questa questione porta a questa conclusione pratica per l'agricoltura, che, cioè, l'agricoltore non deve contemporaneamente adoperare stallatico e nitrato di soda, ma aspettare prima di spargere il nitrato che lo stallatico abbia raggiunto nel terreno la sua maturazione completa, — conclusione non empirica, ma derivata dalla conoscenza di processi analizzati esattamente e rigorosamente connessi.

Lo studio della denitrificazione nel terreno agrario non deve però limitarsi a questi rapporti con la concimazione chimica fatta col nitrato di sodio, che viene dal Perù, ma deve essere esteso al nitrato, che continuamente si produce nel suolo per azione dei nitrificanti. Le considerazioni teoriche che Winogradski fa nel suo ultimo lavoro sulla nitrificazione pongono in luce una circostanza che sembra provvidenzialmente destinata a salvare dai denitrificanti il prezioso prodotto della nitrificazione. Perchè quest'ultimo processo si compia nel terreno è necessario che la materia organica che eventualmente vi può essere portata sia quanto è più possibile combusta dalle fermentazioni ossidative che si svolgono nel suolo. Il nitrato si forma nel suolo appunto quando la maturazione del letame è completa ossia appunto quando sono scomparse quelle sostanze capaci di dare ai denitrificanti l'energia necessaria per demolire il nitrato. Se l'agricoltore nel periodo in cui ferve la nitrificazione non viene incautamente ad aggiungere materia organica, il nitrato che man mano si forma può completamente essere utilizzato dalle piante.

Citiamo a questo proposito il passo seguente di Stutzer [1] in cui queste idee sono svolte dal punto agrario:

" Se il concime viene sotterrato in autunno e in primavera si
" sparge il nitrato la permanenza del concime nel terreno per cin-
" que o sei mesi ha prodotto tale decomposizione della sostanza
" organica che in Aprile e in Maggio i batteri denitrificanti non
" possono spiegare la loro attività. In questo caso non è neppure
" da temere che venga distrutto in considerevole quantità quel
" nitrato, che si forma nel suolo dalle sostanze azotate del con-
" cime. Tale formazione del nitrato ha luogo, come si sa, per l'at-
" tività di alcune specie microbiche. Ma queste sono sensibili di
" fronte alle basse temperature, che si riscontrano nei terreni, dal-
" l'autunno inoltrato fino alla primavera: quindi essi rimangono in
" riposo e spiegano la loro attività soltanto quando in Aprile e
" in Maggio il terreno diventa più caldo. Invece quei microrgani-
" smi che producono la decomposizione degli Idrati di Carbonio
" del concime possono rimanere attivi durante l'inverno, quando
" non gela, poiche essi non sono molto sensibili verso il freddo,

(1) Stutzer, Mitteil. der landw. Inst. zu Breslau, 1899.

“ così che la maturazione del concime, se nell'inverno non procede “ così rapida come nell'estate, purtuttavia non è interrotta, finchè “ il terreno non è gelato. Se dunque nell'autunno si porta nel terreno del concime mediocremente fresco la nitrificazione incomincia soltanto in primavera, quando la parte non azotata del letame è talmente decomposta che non può più fornire un nutrimento “ adatto pei denitrificanti. Noi non dobbiamo dunque temere questi microrganismi quando il concime venga portato nel terreno “ qualche mese prima della semina o quando esso sia stato lasciato “ maturare lungamente ed acconciamente nella concimaia. Il pericolo della denitrificazione soltanto può comparire quando nella “ primavera si debba adoperare concime fresco e ricco di paglia “ per qualche coltivazione estiva. „

In questa ricostruzione geniale del movimento fermentativo che si compie nel suolo in rapporto all'anno agrario esistono purtroppo molte lacune non suffragate dall'esperienza. Se le condizioni fondamentali della nitrificazione e della denitrificazione sono scientificamente assodate, troppe incognite circondano ancora i processi della maturazione del concime e qnei fenomeni di ossidazione e condensazione che dànno origine alla formazione dell'humus. D'altra parte i limiti di sostanza organica che sono compatibili con la vita dei nitrificanti non sono ancora tanto bassi perchè i denitrificanti non possano dispiegare la loro attività. Non si riscontra forse mai nella pratica quello stato di mineralizzazione completa del suolo agrario il quale mentre costituisce l'optimum per la nitrificazione toglie in linea assoluta ogni sostrato all'attività denitrificante.

Le esperienze culturali che finoggi si sono instituite per ricercare se e in quali condizioni l'azoto nitrico venga svolto allo stato elementare sono state condotte sempre con nitrato di sodio o nitrato di potassio. Invece il nitrato che si trova ordinariamente nel terreno agrario, come risulta dagli studi di Schloesinge dalle analisi delle acque di drenaggio è il nitrato di calcio, in quanto l'acido nitrico che si forma nel processo di nitrificazione trova la calce quale base libera con cui combinarsi. Ora dai nostri studi sull' “ azione riduttrice dei batteri denitrificanti „ (1) emerge che il

(1) Ampola e Ulpiani, Sull'azione riduttrice dei batteri denitrificanti, Gazz Chim., t. XXIX, p. 1ª, 1899.

nitrato di calcio in paragone del nitrato di sodio oppone una molto maggiore resistenza di fronte ai microrganismi denitrificanti. In questo stesso lavoro sono state sviluppate le conclusioni teoriche che possono trarsi da tale differenza di comportamento e che stabiliscono una demarcazione fra le esperienze culturali finora praticate col nitrato di soda e le esperienze che noi pubblichiamo in questo lavoro fatte col nitrato di calcio.

Pubblichiamo per ora queste esperienze culturali, riserbandoci a render noto fra breve una serie di esperienze di laboratorio istituite per confermare questa differenza di comportamento fra i due nitrati.

Esperienze culturali.

Le esperienze culturali furono condotte nel campo esperimentale annesso alla Stazione Agraria e nel campo sperimentale di S. Alessio annesso alla R. Scuola pratica di Agricoltura diretta dall' Egregio Prof. Riccò al quale porgiamo i nostri migliori ringraziamenti per l'ospitalità concessaci.

Ogni lavoro è stato fatto sotto la nostra immediata sorveglianza o di quella del Signor Dottor Americo Lazzari che ci ha coadiuvato con molto zelo ed intelligenza.

Campo sperimentale di S. Alessio.

L'appezzamento fu diviso in 6 aiuole della estensione di mq. 100 ciascuna, della forma di rettangolo e circondate da piccoli stradelli.

Ad ognuna di esse è stato applicato il seguente concime:

1.ª Nitrato di calcio, e perfosfato minerale;
2.ª Nitrato di soda e perfosfato minerale;
3.ª Senza concime;
4.ª Nitrato di calcio e perfosfato minerale;
5.ª Nitrato di soda e perfosfato minerale;
6.ª Senza concime.

La quantità di concime applicato fu la seguente:

Perfosfato minerale in ragione di Kg. 45 di P_2O_5 solubile nel citrato ammonico per ettaro.

Nitrato sodico e nitrato di calcio in ragione di Kg. 30 di azoto per ettaro.

Il terreno non era stato concimato per molti anni.

Esso è di natura vulcanica ed ha dato all'analisi i seguenti risultati:

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > a 5 mm. . . .	$^0/_{00}$ =	12,05
„ > 3 „ . . .	„ =	5,35
„ > 2 „ . . .	„ =	12,40
„ > 1 „ . . .	„ =	12,35
Residui organici	„ =	0,15
Scheletro totale	$^0/_{00}$ =	42,30

b) *Analisi chimica sommaria della terra fine.*

Umidità.	$^0/_{00}$ =	94,80
Materia organica	„ =	74,90
Azoto	„ =	1,24
Anidride fosforica	„ =	0,96
Ossido di potassio	„ =	3,94
Ossido di calcio	„ =	9,17

c) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	$^0/_{00}$ =	0,58
Sabbie totali	„ =	805,52
Sabbie silicee.	„ =	789,50
Argilla	„ =	87,52
Calcare argilliforme	„ =	0,36
Calcare sabbioso.	„ =	16,02
Calcare complessivo	„ =	16,38

La semina fu eseguita alla volata con grano Petanielle noire il giorno 20 novembre, in ragione di Kg. 125 per ettaro.

Il seme si coprì con la zappetta.

I concimi furono sparsi parte in semina e parte in copertura.

In semina si somministrò l' intiera quantità di perfosfato minerale.

Il 24 febbraio si diede $^1/_3$ della quantità di nitrato stabilita e si fece terra nera; il 18 aprile ne fu dato un altro terzo e fu zappettato nuovamente per il poco sviluppo preso dal frumento ed il 14 maggio fu somministrato l'ultimo terzo di nitrato con terreno umido.

La mietitura ebbe luogo a mano il 28 giugno all' ordinaria altezza qui in uso, cioè di cm. 20.

I covoni di ogni aiuola furono saldamente legati fra loro con cordicella ed apposto ad ogni fascio un numero corrispondente all'aiuola.

La trebbiatura fu fatta con una piccola trebbiatrice a mano.

Per ciascuna aiuola fu pesato l' intiero prodotto e poscia si prese il peso ed il volume del grano; per differenza si ebbe il peso della paglia e delle loppe.

La stagione fu molto umida.

I prodotti ottenuti sono quali risultano dalla tabella seguente:

N.° dell'aiuola	concimazione	Peso di un Ett.	Peso complessivo		Peso granella		Peso paglia		Peso loppa		Produzione per ettaro Quintali		
			aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	granella	paglia	loppe
3	senza concime	74,000	20,100	18,550	8,200	6,900	8,800	10,100	3,100	2,250	6,90	10,10	2,25
6			17,000		5,600		11,400		1,400				
2	nitrato sodico	74,100	25,000	26,050	9,950	9,975	13,500	14,600	1,550	1,925	9,97	14,60	1,92
5			27,100		10,000		15,700		2,300				
1	nitrato di calcio	75,000	32,200	30,700	12,700	11,900	18,600	17,150	1,600	2,000	11,90	17,15	2,00
4			29,200		11,100		15,700		2,400				

In rapporto all'azoto.

Azoto somministrato per Ettaro Cg. 30.

N.° dell'ainola	concimazione	Azoto asportato per °/₀ di sostanza secca in gr.			Azoto asportato per Ettaro in Cg.			
		granella	paglia	loppe	granella	paglia	loppe	Totale
3 - 6	senza concime	2,185	0,541	0,469	13,34	4,93	0,98	19,25
2 - 5	nitrato sodico	2,361	0,595	0,595	20,84	7,81	1,77	30,42
1 - 4	nitrato di calcio	2,488	0,556	0,621	26,18	8,58	1,15	35,91

Campo sperimentale della R.ª Stazione Agraria di Roma.

Queste esperienze furono fatte con grano primaverile (Saragolletta marzatica) e con grano autunnale (Petanielle noire e Barbu à gros grains) in un terreno di riporto e che era stato molto concimato per essere stato coltivato ad orto.

Esso infatti ha dato all'analisi i seguenti risultati:

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > a 5 mm. . . .	°/₀₀ =	207,35
" > 3 " . . .	" =	12,64
" > 2 " . . .	" =	24,49
" > 1 " . . .	" =	13,35
Residui organici		traccie
Scheletro totale	°/₀₀ =	257,83

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	$^0/_{00}$	=	0,77
Sabbie totali	„	=	781,82
Sabbie silicee.	„	=	609,09
Argilla	„	=	12,08
Calcare argilliforme	„	=	3,32
Calcare sabbioso	„	=	172,73
Calcare complessivo	„	=	176,05

c) *Analisi chimica sommaria della terra fine.*

Umidità.	$^0/_{00}$	=	178,00
Materia organica	„	=	90,10
Azoto	„	=	1,79
Anidride fosforica	„	=	8,49
Ossido di potassio	„	=	14,26
Ossido di calcio	„	=	98,59

SARAGOLLETTA MARZATICA.

L'appezzamento fu diviso in numero 9 aiuole di mq. 60 ciascuna ed ebbero riguardo alla concimazione i numeri seguenti:

1.ª P_2O_5 e $NaNO_3$
2.ª P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2$
3.ª Senza concime.

4.ª P_2O_5 e $NaNO_3$
5.ª P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2$
6.ª Senza concime.

7.ª P_2O_5 e $NaNO_3$
8.ª P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2$
9.ª Senza concime.

La semina ebbe luogo alla volata il 26 e 27 febbraio in ragione di Kg. 125 per ettaro e la somministrazione dei concimi si fece in semina e copertura con le stesse norme citate per il campo di S. Alessio.

Il seme si coprì con la zappa.

Il 18 aprile fu fatta terra nera e il 7 maggio si fece una mondatura per estirpare le piante più infeste.

La mietitura si fece il 2 luglio con le stesse precauzioni indicate per il campo di S. Alessio.

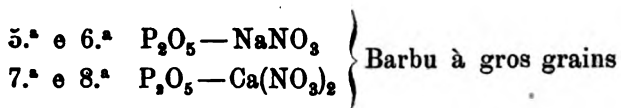
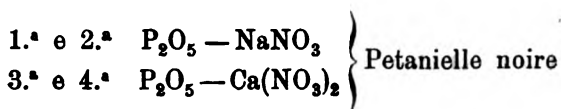
Anche la trebbiatura fu fatta nelle identiche condizioni.

I prodotti ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

N.° dell'aiuola	concimazione	Peso di un El. Cg.	Peso complessivo		Peso granella		Peso paglia		Peso loppe		Produzione per ettaro in Quintali		
			aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	granella	paglia	loppe
3	senza concime	75,700	38,200	35,930	11,400	10,280	23,600	22,010	3,200	3,640	17,130	36,000	6,060
6			34,300		9,720		20,750		3,830				
9			35,300		9,720		21,690		3,890				
1	nitrato sodico	75,600	44,000	39,500	11,800	10,950	27,640	24,210	4,560	4,330	18,250	40,350	7,210
4			33,500		9,400		20,800		3,300				
7			41,000		11,660		24,200		5,140				
2	nitrato di calcio	74,800	43,000	42,160	12,430	11,710	25,450	25,950	5,120	4,440	19,500	43,250	7,400
5			40,500		11,900		24,100		4,500				
8			42,900		10,800		28,300		3,750				

PETANIELLE NOIRE E BARBU À GROS GRAINS.

L'appezzamento fu diviso in otto aiuole nell'ordine seguente:

1.ª e 2.ª	$P_2O_5 - NaNO_3$	Petanielle noire
3.ª e 4.ª	$P_2O_5 - Ca(NO_3)_2$	
5.ª e 6.ª	$P_2O_5 - NaNO_3$	Barbu à gros grains
7.ª e 8.ª	$P_2O_5 - Ca(NO_3)_2$	

La semina ebbe luogo alla volata nei primi di novembre nella stessa quantità di Kg. 125 per ettaro.

Il perfosfato minerale fu dato all'atto della semina, mentre i nitrati di sodio e di calcio, furono dati in copertura il 14 febbraio, il 2 aprile e il 14 maggio.

La mietitura e trebbiatura furono eseguite con le stesse precauzioni delle precedenti esperienze.

Superficie dell'aiuola mq.	concimazione	Peso complessivo		Peso loppe e grano		Peso granella		Peso paglia		Peso loppe		Produzione per ettaro Quintali		
		aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	granella	paglia	loppe
Petanielle noire														
25	nitrato sodico	22,500	21,620	7,400	7,775	5,100	6,095	15,100	13,845	2,300	1,680	24,38	55,38	6,72
		20,740		8,150		7,090		12,590		1,060				
25	nitrato di calcio	20,200	19,925	7,950	7,500	6,500	6,285	12,250	12,425	1,450	1,215	25,14	49,70	4,86
		19,650		7,050		6,070		12,600		0,980				
Barbu à gros grains														
25	nitrato sodico	22,100	24,400	7,600	8,175	6,683	6,916	14,500	16,225	0,917	1,258	27,66	64,90	5,03
		26,700		8,750		7,150		17,950		1,600				
25	nitrato di calcio	28,075	26,887	8,700	9,250	7,870	7,835	19,375	17,637	0,830	1,415	31,34	70,55	5,66
		25,700		9,800		7,800		15,900		2,000				

Barbabietole.

Con le barbabietole furono fatte due serie di esperienze colturali, ma in un terreno dove prima era stata dell' erba medica e l'altra dove era stata della veccia.

La varietà coltivata fu la Vilmorin migliorata, ritirata dalla Casa Ingegnoli di Milano.

Prima della semina fu dato l'acido fosforico sotto forma di perfosfato minerale ed in ragione di kg. 60 di anidride fosforica per ettaro.

Rullato il terreno, asciutto per tramontana, fu fatta la semina il 3 marzo, tenendo le file alla distanza di cm. 40 l'una dall'altra e le piante di cm. 30 fra loro.

Il 20 marzo fu data la prima quantità di nitrato.

Dal 10 al 15 aprile fu fatta una leggiera sarchiatura.

Il 7 maggio con terreno umido fu data la seconda quantità di nitrato, l' 11 giugno la terza e furono rincalzate.

Esperienze su erba medica.

L' appezzamento di terreno ricco in sostanze fertilizzanti per essere stato prima adibito ad orto e poi ad erba medica, come risulta dall' analisi, fu diviso in N. 6 aiuole di mq. 60 circa ciascuna e separate mediante piccoli stradelli.

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > 5 mm.	‰ =	221,36
„ > 3 „	„ =	11,75
„ > 2 „	„ =	10,00
„ > 1 „	„ =	17,02
Residui organici	„ =	0,03
Scheletro totale	‰ =	260,16

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	‰	=	2,54
Sabbie silicee	„	=	658,06
Sabbie calcari.	„	=	186,00
Sabbie totali	„	=	844,06
Argilla	„	=	10,00
Calcare argilliforme.	„	=	2,86
Terra argilliforme	„	=	12,86

c) *Analisi chimica sommaria.*

Umidità.	‰	=	123,90
Materia organica	„	=	82,50
Azoto	„	=	1,81
Anidride fosforica	„	=	6,33
Ossido di potassio	„	=	14,13
Ossido di calcio	„	=	105,77

In tre aiuole (4, 5, 6) la coltivazione fu fatta a terreno asciutto, mentre le altre tre (I, II, III) furono irrigate abbondantemente settimana per settimana.

Il raccolto fu fatto il 14 e il 15 pesando le foglie e le radici e queste scollettate.

Concimazione	N.° dell'aiuola	Superficie	Produzione per aiuola in cg.			Prod. p. Ettaro in q.li		Peso medio di una radice cg.	Densità delle radici	Zucchero nella polpa %	Zucchero nel succo %	Ceneri del succo ‰	Ceneri della polpa	Quoziente di purezza %	Densità del succo
			foglie	radici lorde da colletto	radici nette da colletto	foglie	radici nette								
Irrigate															
Senza concime .	II	59	25,900	202,900	180,910	43,90	306,60	0,568	0,966	8,40	9,25	10,10	6,203	73,70	1,050
Nitrato sodico. .	III	59	18,300	206,200	183,700	31,00	311,35	0,464	0,963	8,25	9,72	9,42	7,612	72,73	1,052
Nitrato di calcio.	I	59	24,400	277,100	244,230	41,35	413,95	0,853	0,942	8,00	9,72	9,52	8,430	66,21	1,051
Non irrigate															
Senza concime .	5	57	13,100	229,200	210,130	23,00	368,65	0,478	1,008	9,20	10,72	9,83	6,680	68,27	1,048
Nitrato sodico. .	6	57	16,600	200,200	178,900	29,12	313,86	0,600	0,956	6,88	9,13	9,20	6,845	58,63	1,048
Nitrato di calcio.	4	57	12,100	242,800	222,900	21,22	391,05	0,567	1,065	8,50	10,77	8,47	6,128	86,92	1,055

In rapporto all'azoto

dopo medica

Concimazione	Azoto asportato dalle radici	Azoto asportato dalle foglie	Azoto totale asportato per aiuola	Azoto totale asportato per ettaro	Azoto somministrato per aiuola	Azoto somministrato per ettaro
	Cg.	Cg.	Cg.	Cg.	Cg.	Cg.
Irrigate						
Senza concime	0,3475	0,1581	0,5056	84,286	—	—
Nitrato di soda	0,3978	0,1400	0,5378	89,633	0,180	30,00
Nitrato di calcio	0,5682	0,1439	0,7121	118,666	0,180	30,00
Non irrigate						
Senza concime	0,3324	0,0891	0,4215	70,250	—	—
Nitrato di soda	0,3574	0,1273	0,4857	80,950	0,180	30,00
Nitrato di calcio	0,4913	0,0599	0,5512	91,875	0,180	30,00

Esperienze su veccia.

Questo terreno anch'esso ricco in sostanze fertilizzanti era stato adibito prima ad orto e poi a veccia.

All'analisi diede i seguenti risultati :

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > 5 mm.	‰	=	262,65
„ > 3 „	„	=	21,21
„ > 2 „	„	=	25,42
„ > 1 „	„	=	11,27
Residui organici	„	=	0,10
Scheletro totale	‰	=	320,65

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	‰	=	1,50
Sabbie complessive	„	=	783,82
Sabbie silicee	„	=	578,44
Argilla	„	=	10,72
Calcare argilliforme	„	=	2,82
Calcare sabbioso	„	=	205,38
Calcare complessivo	„	=	208,20

c) *Analisi chimica sommaria.*

Umidità	‰	=	178,90
Materia organica	„	=	97,90
Azoto	„	=	2,31
Anidride fosforica	„	=	8,22
Ossido di potassio	„	=	14,67
Ossido di calcio	„	=	116,59

L'appezzamento fu diviso in 12 aiuole di mq. 30 ciascuna, seguendo le stesse regole per quelle coltivate su erba medica e facendo la semina, la coltura ed il raccolto nelle stesse epoche.

N. 6 aiuole vennero irrigate abbondantemente settimana per settimana.

Concimazione	N.° dell'aiuola	Superficie mq.	Produzione per aiuola cg.			Prod. p. ettaro q.li		Peso medio di una radice	Densità delle radici	Zucchero nella polpa %	Zucchero nel succo %	Ceneri del succo ‰	Ceneri della polpa (1)	Quoziente di purezza %	Densità del succo
			foglie	radici lorde da colletto	radici nette da colletto	foglie	radici nette								
Irrigate															
Senza concime .	II	30	18,400	124,000	97,273	61,30	324,20	0,449	0,952	11,50	12,05	9,98		83,68	1,066
	V	30	16,600	162,500	133,000	55,33	443,30	0,637	0,960	9,45	10,69	9,37		66,81	1,057
Media			**17,500**	**143,250**	**115,136**	**58,31**	**383,75**	**0,543**	**0,956**	**10,47**	**11,37**	**9,67**	**6,755**	**75,24**	**1,061**
Nitrato sodico .	IV	30	11,500	155,700	138,183	38,33	460,60	0,665	0,937	9,60	10,98	9,36		76,82	1,054
	III	30	14,600	141,700	124,483	48,66	414,93	0,566	0,976	10,15	11,79	10,10		80,64	1,056
Media			**13,050**	**148,700**	**131,333**	**43,49**	**437,76**	**0,615**	**0,956**	**9,87**	**11,38**	**9,73**	**5,868**	**78,73**	**1,055**
Nitrato di calcio.	VI	30	16,400	137,800	120,103	54,66	400,33	0,642	1,070	8,20	8,52	12,44		64,20	1,053
	I	30	9,600	127,500	113,390	32,00	377,96	0,466	0,943	10,00	11,20	9,20		77,23	1,059
Media			**13,000**	**132,650**	**116,796**	**43,33**	**389,14**	**0,554**	**1,006**	**9,10**	**9,86**	**10,82**	**6,376**	**70,71**	**1,056**

Senza concime .	5	30	12,100	124,700	108,799	40,33	362,66	0,457	0,963	9,25	10,12	10,02		70,81	1,054
	2	30	10,700	120,000	104,700	35,66	349,00	0,510	0,986	11,05	11,63	8,70		77,89	1,057
Media			**11,400**	**122,350**	**106,749**	**37,99**	**355,83**	**0,483**	**0,974**	**10,15**	**10,87**	**9,36**	**6,017**	**74,35**	**1,055**
Nitrato sodico .	4	30	14,400	127,600	113,910	48,00	379,70	0,460	0,943	10,00	10,88	10,16		74,98	1,056
	3	30	7,300	103,100	90,883	24,33	302,93	0,463	0,964	9,50	11,25	9,68		77,31	1,058
Media			**10,850**	**115,350**	**102,396**	**36,16**	**341,31**	**0,461**	**0,953**	**9,75**	**11,06**	**9,92**	**7,023**	**76,14**	**1,057**
Nitrato di calcio.	6	30	9,600	125,400	110,472	32,00	368,23	0,532	0,941	8,85	10,00	9,56		72,10	1,055
	1	30	12,100	138,400	119,680	40,33	398,93	0,600	0,967	10,20	11,46	11,16		76,31	1,060
Media			10,850	131,900	115,076	36,16	383,58	0,566	0,954	9,52	10,73	10,36	6,406	74,20	1,057

(1) La determinazione delle ceneri della polpa è stata fatta sul campione medio delle due aiuole simili.

IN RAPPORTO ALL'AZOTO

dopo veccia

Concimazione	Azoto asportato dalle radici Cg.	Azoto asportato dalle foglie Cg.	Azoto totale asportato per aiuola Cg.	Azoto totale asportato per ettaro Cg.	Azoto somministrato per aiuola Cg.	Azoto somministrato per ettaro Cg.
Irrigate						
Senza concime	0,5911	0,1561	0,7472	124,510	—	—
Nitrato di soda	0,5978	0,2024	0,8002	133,360	0,180	30,00
Nitrato di calcio	0,5972	0,12145	0,71865	119,776	0,180	30,00
Non irrigate						
Senza concime	0,4809	0,9776	0,5786	96,443	—	—
Nitrato di soda	0,5358	0,1247	0,6602	110,036	0,180	30,00
Nitrato di calcio	0,7797	0,1627	0,9424	157,066	0,180	30,00

TABACCO.

Si fecero due serie di esperienze in vasi con le due varietà Kentucky e Virginia, le cui piantine ci furono fornite dalla gen-

tile cortesia del Prof. Arnaldo Pezzolato direttore del laboratorio chimico dei tabacchi.

Ogni vaso conteneva Cg. 26 di terra che diede all'analisi i seguenti risultati:

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > 5 mm.	‰	=	45,17
„ > 3 „	„	=	35,98
„ > 2 „	„	=	38,09
„ > 1 „	„	=	25,09
Residui organici	„	=	0,03
Scheletro totale	‰	=	144,37

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	‰	=	2,69
Sabbie complessive.	„	=	731,19
Sabbie silicee.	„	=	565,81
Argilla.	„	=	8,77
Calcare argilliforme	„	=	2,23
Calcare sabbioso	„	=	165,38
Calcare complessivo	„	=	167,61

c) *Analisi chimico-sommaria.*

Umidità.	‰	=	241,87
Materia organica	„	=	87,56
Azoto	„	=	1,87
Anidride fosforica	„	=	6,45
Ossido di potassio	„	=	13,15
Ossido di calcio.	„	=	93,87

I vasi in numero di 60, furono divisi in 6 gruppi, di 10 ciascuno e nell'ordine seguente:

KENTUCKY.

1° gruppo — Senza concime.

2° „ — Anidride fosforica e nitrato sodico.

3° „ — Anidride fosforica e nitrato di calcio.

VIRGINIA.

4° gruppo — Senza concime.

5° „ — Anidride fosforica e nitrato sodico.

6° „ — Anidride fosforica e nitrato di calcio.

Ad ogni vaso prima della piantagione furono dati gr. 6 di perfosfato minerale del titolo di 13, 85 di anidride fosforica solubile nel citrato ammonico, calcolando di dare Cg. 57,17 per ettaro.

I nitrati di soda e di calcio furono somministrati in dodici volte in soluzioni diluite, dal 7 luglio al 29 agosto, dando 0,040 di azoto per volta ed in modo di darne Cg. 45 per ettaro.

Le piante ebbero sviluppo regolare però a causa della ristrettezza del vaso (dm^3 36) bisognò innaffiarli ogni giorno e spesso anche due volte.

Nei primi di agosto si fece la cimatura lasciando 10 foglie per ciascuna pianta.

Il 10 settembre si raccolsero le foglie del Kentucky ed il 12 quelle del Virginia.

VIRGINIA

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Dimensione media di 10 foglie m.	Peso in Cg.			Ceneri grezze % di sostanza secca	Nicotina % di sostanza secca
			di 10 foglie	del lembo di 10 foglie	delle costole di 10 foglie		
Senza concime.	3,22	0,477 × 0,221	0,345	0,222	0,123	15,782	1,331
Nitrato di soda.	3,80	0,505 × 0,252	0,415	0,258	0,157	17,070	1,808
Nitrato di calcio	3,65	0,495 × 0,250	0,377	0,249	0,128	16,205	1,326

IN RAPPORTO ALL'AZOTO

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Umidità %	Azoto % di sostanza verde gr.	Azoto asportato gr.	Azoto somministrato gr.
Senza concime	3,22	75,37	0,335	10,787	4,80
Nitrato di soda	3,80	80,70	0,278	10,564	4,80
Nitrato di calcio	3,65	79,97	0,264	9,636	4,80

Kentucky

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Dimensione media di 10 foglie m.	Peso in Cg.			Ceneri grezze % di sostanza secca	Nicotina % di sostanza secca
			di 10 foglie	del lembo di 10 foglie	delle costole di 10 foglie		
Senza concime .	3,131	0,452×0,215	0,295	0,185	0,110	15,680	1,54
Nitrato di soda .	4,00	0,475×0,234	0,370	0,232	0,138	18,868	2,054
Nitrato di calcio.	4,09	0,522×0,411	0,411	0,253	0,158	15,81	1,523

In rapporto all'azoto

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Umidità %	Azoto % di sostanza verde gr.	Azoto asportato gr.	Azoto somministrato gr.
Senza concime .	3,131	79,88	0,270	8,454	4,80
Nitrato di soda .	4,000	88,85	0,155	6,200	4,80
Nitrato di calcio.	4,09	80,76	0,239	9,775	4,80

Gerani

Per i gerani si è fatta una coltivazione per seme in vasi, prendendo i quattro tipi classici di terreno, cioè: argilloso, sabbioso, calcare, e umifero.

La varietà impiegata fu la Pelargonium Zonale (Königin Olga) proveniente dalla Casa Haage e Schmidt di Erfurt.

L'azoto sia del nitrato di calcio come per il nitrato di soda fu dato dal 4 luglio al 29 agosto, in dodici volte, in soluzioni diluite, in modo da darne ogni volta gr. 0,019, calcolando Cg. 45 per ettaro.

Contrariamente alle previsioni fatte le piantine crebbero stentatamente e senza differenze marcate. Ad ogni modo però abbiamo potuto constatare che nel terreno umifero si sviluppano molto bene e che degli altri tre tipi di terreno, preferiscono l'argilloso al calcare e sabbioso.

Conclusioni.

Astraendo dai risultati ottenuti per le culture in vasi, le quali ci sono servite piuttosto come orientazione per future esperienze in campagna libera, e tenendo appunto conto soltanto delle esperienze in campagna libera eseguite col grano e colla barbabietola noi possiamo così riassumere i risultati ottenuti:

1.° Le concimazioni con nitrato di calcio hanno dato un prodotto maggiore che non le concimazioni con nitrato di sodio.

2.° I risultati sono stati più spiccati al Campo di S. Alessio dove le coltivazioni sono state fatte su di un terreno esaurito, ma sono stati anche evidenti al Campo della Stazione Agraria dove la coltivazione è stata fatta su di un terreno molto ricco per sè stesso in sostanze fertilizzanti.

3.° L'unica eccezione è data dalla coltivazione di barbabietola fatta con continue irrigazioni, su campo precedentemente coltivato a veccia. Notiamo soltanto, che questo campo presentava il più alto contenuto di azoto (2,31 $^0/_{00}$) circostanza, che unita alla pratica delle irrigazioni così favorevoli allo sviluppo della barbabietola, ha dato un rendimento elevatissimo anche nelle parcelle senza concimazione chimica, sicchè l'effetto di questa concimazione non risulta evidente e quindi nemmeno il valore differenziale fra l'azione del nitrato di sodio e del nitrato di calcio può per queste parcelle essere giudicata.

4.° Non intendiamo dare alcun valore definitivo a questi resultati e ripeteremo le esperienze per un certo numero di anni facendo variare il suolo, il modo e l'epoca dell'applicazione del concime; e già quest'anno abbiamo iniziati i lavori per dette esperienze con l'aiuto del Dottor Cesare Boschi direttore della Cattedra ambulante di agricoltura di Poggio Mirteto.

Intanto notiamo, che quest'anno la quantità di pioggia caduta supera di molto la media annuale e senza poter prevedere quale

influenza la quantità di pioggia possa avere esercitato sui resultati da noi ottenuti in questo anno e riserbandoci la determinazione di questa influenza per gli anni avvenire, diamo i seguenti dati gentilmente fornitici dall'Ufficio Centrale di Meteorologia.

Media annuale della pioggia caduta in Roma dedotta da una serie di osservazioni anni 1825-1898 dal 1° Ottobre al 30 Settembre = mm. 785,7.

Quantità di pioggia caduta in Roma dal 1° Ottobre 1899 al 30 Settembre 1900 = mm. 1169,6.

Ottobre 1899	Novembre 1899	Dicembre 1899	Gennaio 1900	Febbraio 1900	Marzo 1900	Aprile 1900	Maggio 1900	Giugno 1900	Luglio 1900	Agosto 1900	Settembre 1900	Somma nel periodo
206,0	52,3	110,9	115,7	101,8	122,2	91,9	110,0	56,0	44,9	74,2	82,7	1169,6

5.° Come conclusione generale del nostro lavoro noi ci crediamo autorizzati a ritenere, che la questione della denitrificazione nel suolo agrario vada divisa in due campi distinti, in quanto cioè questa fermentazione è in rapporto colla concimazione chimica fatta col nitrato di sodio e in quanto è in rapporto col nitrato di calcio, prodotto terminale della nitrificazione.

Per la prima parte del problema, la nostra esperienza di laboratorio con cui abbiamo potuto raccogliere dalla terra allo stato libero tutto l'azoto dato come nitrato in condizioni definite e realizzabili, dimostra, come la minore utilizzazione dell'azoto da parte delle piante osservate da tutti gli sperimentatori, quando il nitrato di soda venga dato insieme a stallatico fresco, debba essere messa in rapporto colla denitrificazione.

Per evitare la perdita del nitrato di soda l'agricoltore deve adunque spargere il nitrato quando ha ragione di ritenere, che lo stallatico abbia avuto il tempo di maturarsi completamente.

Per la seconda parte del problema, noi abbiamo trovato che il

nitrato di calcio è miglior concime del nitrato di sodio e che il nitrato di calcio oppone in paragone del nitrato di sodio una molto maggior resistenza di fronte ai microrganismi denitrificanti.

Noi crediamo che fra i due fatti vi sia uno stretto rapporto di dipendenza e che quindi, nell'ordine naturale delle cose, i nitrificanti possano svolgere, senza temibili concorrenze microbiche, la loro attività a beneficio delle piante.

Ricerche su nuovi materiali esplosivi e detonanti;

nota V^a di UGO ALVISI:

(Giunta il 23 ottobre 1900)

Mi occupo in questa nota di *definire il comportamento degli esplosivi e detonanti a base di perclorato d'ammonio partendo dalle indicazioni che ci può dare il calcolo.*

Secondo il Berthelot nello studiare gli esplosivi dobbiamo tener di mira due dati differenti:

1.° *La pressione*, che dipende principalmente dalla natura de' gas formatisi nell'esplosione, dal loro volume e dalla loro temperatura.

2.° *Il lavoro*, che dipende principalmente dal calore sviluppatosi.

Ora se consideriamo a mo' d'esempio il fulminato di mercurio noi vediamo che la sua energia potenziale è molto minore di quella della nitroglicerina, non solo ma con certezza il volume dei gas svoltisi nella detonazione è anche minore di quello dato dalla nitroglicerina. Con tutto ciò è noto che il fulminato di mercurio è tra i materiali detonanti in uso specificamente il più dirompente anzi è per questa sua pecularietà che lo si adopera nei detonatori. Questo fenomeno, che non ci sembra contemplato nelle due condizioni statiche generali poste dal Berthelot, dipende da un'azione dinamica, cioè dalla *velocita* dell'azione.

Un detonatore al fulminato, semplicemente appoggiato all'aperto su di una lastra metallica, può nettamente traforarla senza sollevare nemmeno un foglio di carta sovrapposto al detonatore. L'azione è istantanea e tutta locale e si dice appunto che per la rapidità della reazione i gas svoltisi non avendo tempo sufficiente a dilatarsi allontanando la colonna d'aria, si ottenga come un *choc*, un colpo di martello sul materiale sottostante. Mi pare che si potrebbe paragonare questo fenomeno a quello che accade nella rottura d'una corda cui sia affidato un peso. In meccanica si dimostra che le sollecitazioni interne riescono doppie nel caso che la forza sia applicata istantaneamente che nel caso in cui questi cresca con continuità dal 0 al massimo. Supponiamo di avere una corda capace di reggere un peso di 10 Kg. Io viceversa posso facilmente strapparla con un peso di 5 Kg. soltanto se glielo applico bruscamente. E importa notare che, se la corda si strappa sotto un peso applicato lentamente, la si strappa nel punto più debole che può essere anche il punto superiore cui è fissata; invece strappandosi sotto un peso violentemente applicato, la si strappa vicino al peso stesso, appunto perchè per l'istantaneità dell'azione essa azione, data l'inerzia delle masse materiali, non ha tempo di propagarsi.

Mi sono occupato di calcolare l'energia potenziale e il volume de' gas degli esplosivi a base di perclorato d'ammonio. I risultati di questo calcolo non sono naturalmente esatti intervenendovi, come è noto, cause di errore. Però come andamento generale possono dare delle preziose indicazioni in specie per i diversi dosamenti da adottarsi e, in confronto con altri esplosivi, definiscono abbastanza bene la natura di quello che si vuole studiare. In quanto alla temperatura e ai fenomeni di dissociazione nel momento dell'esplosione e in quanto alla velocità di reazione il calcolo non ci può dare che risultati molto lontani dal vero, perciò non me ne sono occupato, per quanto qualche formola empirica proposta sembri dare de' buoni risultati.

In quanto all'energia potenziale, che è espressa da Q (quantità di calore, misurato in calorie, svoltosi nell'esplosione) $\times$ E equivalente meccanico del calore 425 a 436, importami notare che la espressi in dinamodi (tonnellate metri), che mi servii dei dati termochimici noti e che le calorie furono considerate a pressione costante cioè come se l'esplosione fosse avvenuta liberamente all'a-

ria. Per chi volesse considerare l'energia potenziale a volume costante cioè in vasi chiusi esistono appunto delle formole che permettono facilmente il calcolo in proposito. Naturalmente a volume costante gli effetti saranno maggiori.

Per quel che riguarda poi tanto l'energia potenziale quanto il volume de' gas ho portato esempî i più semplici possibili e i cu i dosamenti non sempre rispondono a quelli da me trovati più vantaggiosi nella pratica e ciò per non complicare il problema.

Il lavoro si divide in 2 parti:

1.° Esame del comportamento pel perclorato d'ammonio in miscela con combustibili di fronte ad altri sali ossidanti. In questo caso io ho supposto delle miscele ipotetiche di sale ossidante con idrogeno. Questo sistema ho trovato molto comodo per apprezzare subito l'effetto che potrà dare il sale ossidante in reazione.

2.° Esame del comportamento de' principali esplosivi a base di perclorato d'ammonio in confronto con altri esplosivi in uso.

Parte prima

1.° $$2KNO^3 + 5H^2 = K^2O + N^2 + 5H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di $5H^2O = 5 \times 58,2 =$	291
„ „ „ „ „ $K^2O =$	97,2
	388,2
Calorie assorbite dalla formazione di $2KNO^3 = 2 + 118,7 =$	237,4
Calorie prodotte dalla combustione della miscela =	150,8

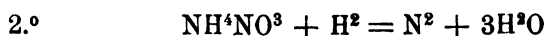
$QE = 150,8 \times 425$ a $150,8 \times 436 = 64090,0$ a $65748,8$ chilogrammetri.

Peso del sistema $2KNO^3 + 5H^2 = 212$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{212}{64090} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{212}{65748,8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 302311 \quad X' = 310135$$

Energia potenziale = *302,311* a *310,135* dinamodi.

2.° $NH^4NO^3 + H^2 = N^2 + 3H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $3H^2O = 3 \times 58,2 =$ 174,6
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4NO^3 = 87,9

Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 86,7
$QE = 86,7 \times 425$ a $86,7 \times 436 = 36847,5$ a 37801,2 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4NO^3 + H^2 = 82$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{82}{36847,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{82}{37801,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 449359 \quad X' = 460990$$

Energia potenziale = *449,359* a *460,990* dinamodi.

3.° $KClO^3 + 3H^2 = KCl + 3H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $3H^2O = 3 \times 58,2 =$ 174,6
" " " " " KCl = 105

279,6
Calorie assorbite dalla formazione di $KClO^3$ = 94,6

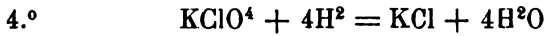
Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 185,0
$QE = 185 \times 425$ a $185 \times 436 = 78625$ a 80660 chilogrammetri.

Peso del sistema $KClO^3 + 3H^2 = 128,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{128,5}{78625} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{128,5}{80660} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 611867 \quad X' = 627704$$

Energia potenziale = *611,867* a *627,704* dinamodi.

Le calorie di formazione del $KClO^3$ furono naturalmente contemplate come se il sale si formasse dagli elementi ($K + Cl + 3O$). Se il sale si considerasse formato da $KCl + 3O$ (-11 cal.) l'energia potenziale della miscela su descritta risulterebbe ancora maggiore.

4.° $KClO^4 + 4H^2 = KCl + 4H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $4H^2O = (4 + 58,2)$	=	232,8
" " " " " KCl	=	105
		337,8
Calorie assorbite dalla formazione di $KClO^4$	=	112,5
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	225,3

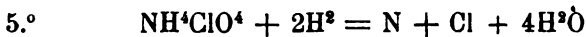
QE = 225,3 × 425 a 225,3 × 436 = 95752,5 a 98230,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $KClO^4 + 4H^2 = 146,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{146,5}{95752,5} + \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{146,5}{98230,8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 653607 \quad X' = 670517$$

Energia potenziale = *653,607* a *670,517* dinamodi.

Se si considerassero le calorie del $KClO^4$ come formato da $KCl + 2O^2$ (7,5 cal.) l'energia potenziale della miscela risulterebbe maggiore.

5.° $NH^4ClO^4 + 2H^2 = N + Cl + 4H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $4H^2O = 4 \times 58,2$	=	232,8
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4	=	79,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	153,1

QE = 153,1 × 425 a 153,1 × 436 = 65067,5 a 66751,6 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4ClO^4 + 2H^2 = 121,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{121,5}{65067;5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{121,5}{66751,6} = \frac{1000}{X'} ; \quad X = 535,534 \quad X' = 549,395$$

Energia potenziale = *535,534* a *549,395* dinamodi.

Risulterebbe da questi esempî che, eccettuati il clorato e perclorato di potassio la cui miscela esplosiva con l'idrogeno ha una energia potenziale paragonabile a quella della nitroglicerina (684 dinamodi), il perclorato d'ammonio sarebbe tra i sali ossidanti quello che possiede l'energia potenziale più alta.

In quanto però alla *pressione* sviluppata dall'esplosione le cose, per quel che riguarda le miscele a clorato e perclorato di potassio, vanno ben diversamente.

La miscela a base di perclorato d'ammonio si risolve *tutta* nel momento dell'esplosione in prodotti gassosi, sviluppando così una grande pressione che non può essere raggiunta dalle miscele a base di clorato e perclorato potassio.

Tutto ciò ci dà un'idea abbastanza chiara del comportamento del perclorato d'ammonio ne' materiali esplosivi di fronte ad altri sali ossidanti. Le miscele a base di perclorato d'ammonio superano in effetto alcune miscele a base di altri sali ossidanti per *l'energia potenziale* che posseggono, altre per la *pressione* che sviluppano, tutte per le due condizioni riunite insieme in alto grado. I risultati pratici infatti confermano pienamente questo modo di vedere. Le polveri a clorato di potassio, zolfo e carbone e a perclorato di potassio, zolfo e carbone hanno una forza propulsiva (misurata al pendolo balistico) inferiore a quella che dà la polvere a perclorato d'ammonio zolfo e carbone. Molto grossolanamente possiamo rappresentare le forze propulsive per le seguenti polveri nere così:

Polvere nera ordinaria	1
„ „ al clorato di potassio circa .	2
„ „ „ perclorato di potassio circa	2,4

Con le polveri al perclorato d'ammonio zolfo e carbone io ho raggiunto la forza che si può esprimere di fronte alle precedenti con la cifra 3.

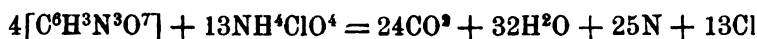
In quanto poi alle prove ne' cilindri di piombo accennai, già nella mia 1.ª nota su' nuovi esplosivi che la miscela a perclorato d'ammonio e carbone aveva dato un effetto tre volte circa maggiore di quello dato dalla miscela a carbone e clorato di potassio.

Da quanto sopra si desume che tra i sali ossidanti forse soltanto il clorato d'ammonio potrebbe superare nelle miscele esplosive gli effetti dati dal perclorato d'ammonio se esso clorato fosse stabile e maneggiabile e le miscele con esso formate potessero essere sicure.

Parte seconda

Esaminiamo ora l' *energia potenziale* e il *volume de' gas dopo esplosione* de' principali materiali esplosivi e detonanti a base di perclorato d'ammonio.

1.° Acido picrico e perclorato d'ammonio

$$4[C^6H^3N^3O^7] + 13NH^4ClO^4 = 24CO^2 + 32H^2O + 25N + 13Cl$$

Calorie prodotte dalla formazione di $24CO^2 = 24 \times 94 =$ 2256
„ „ „ „ „ $32H^2O = 32 \times 58,2 =$ 1862,4

4118,4
Cal. assorbite dalla form. di $4(C^6H^3N^3O^7) = 4 \times 49,1 =$ 196,4
„ „ „ „ „ $13(NH^4ClO^4) = 13 \times 79,7 =$ 1232,5
4118,4
1232,5

Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 2885,9

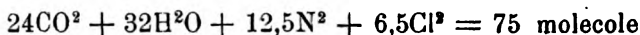
$QE = 2885,9 \times 425$ a $2885,9 \times 436 = 1226507,5$ a $1258252,4$ chilogrammetri.

Peso del sistema $4(C^6H^3N^3O^7) + 13(NH^4ClO^4) = 2443,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{2443,5}{1226507,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{2443,5}{1258252,4} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 501947 \quad X' = 514938$$

Energia potenziale = *501,947* a *514,938* dinamodi.

Numero delle molecole gassose ottenute dalla reazione su descritta:

$$24CO^2 + 32H^2O + 12,5N^2 + 6,5Cl^2 = 75 \text{ molecole}$$

Ora $75 \times 22,32$ = volume de' gas 1674 litri. Quindi:

$$\frac{2443,5 \text{ (unità chimiche)}}{1674 \text{ (litri)}} = \frac{1000}{\times}; \qquad \times = 644,11,$$

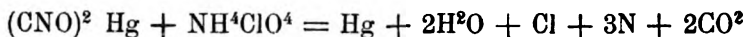
cioè 1 kg. di miscela esplosiva dà 644,11 litri di gas riportati a 0^0 e 760 mm.

Importa notare come l'energia potenziale dell'acido picrico da solo sia ugualè soltanto a 269 dinamodi. In quanto al volume dei gas, che l'acido picrico da solo può dare, nulla si può asserire senza l'esperimento pratico diretto.

Il Berthelot dice (è vero *à titre provisoire*) che nell'esplosione dell'acido picrico si formino contemporaneamente CO, CO^2, C, H^2. Può parere strana l'esistenza di CO_2 ad alta temperatura in presenza di C finamente diviso e tanto più di H^2, come può parere strano che una volta ridotto il CO^2 a CO, possa di nuovo il CO ossidarsi a spese dell'ossigeno dell'acqua. In altri termini la reazione di decomposizione dell'acido picrico quale la dà il Berthelot, lascia dei dubbî.

Del resto che le miscele di acido picrico con perclorato d'ammonio sviluppino una grande quantità di calore, ossia realizzino un grande lavoro, lo si prova col fatto che le roccie, in cui è praticata la mina caricata con tali miscele vengono letteralmente polverizzate.

2.° Perclorato d'ammonio e fulminato di mercurio

$$(CNO)^2\,Hg + NH^4ClO^4 = Hg + 2H^2O + Cl + 3N + 2CO^2$$

Calorie prodotte dalla formazione di	$2H^2O$	$= 2 \times 58,2 =$	116,4
» » » » »	$2CO^2$	$= 2 \times 94 =$	188,0
			304,4

Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4 = 79,7

" " " " " $(CNO)^2Hg$ = 62,9

142,6

Calorie prodotte dalla detonazione della miscela = 304,4 — 142,6 = = 161,8.

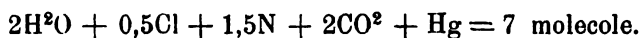
QE = 161,8 × 425 a 161,8 × 436 = 68765 a 70544,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $(CNO)^2Hg + NH^4ClO^4 = 401{,}5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{401{,}5}{68765} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{401{,}5}{70544{,}8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 171270 \quad X' = 175703$$

Energia potenziale = *171,270* a *175,703* dinamodi.

Numero delle molecole gassose ottenute dalla reazione su descritta:

$$2H^2O + 0{,}5Cl + 1{,}5N + 2CO^2 + Hg = 7 \text{ molecole.}$$

Ora 7 × 22,32 = volume de' gas = 156,24 litri. Quindi:

$$\frac{401{,}5}{156{,}24} = \frac{1000}{X}; \qquad X = 389{,}13$$

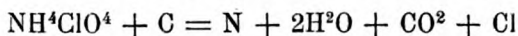
cioè 1 kg. di miscela detonante dà 389,13 litri di gas riportati a 0° e 760 mm.

Il fulminato di mercurio da solo ha un'energia potenziale = 149 dinamodi e detonando darebbe 0° e 760 mm. un volume gassosa = 314,36 litri.

È inutile osservare che alla temperatura d'esplosione il risultato è assai maggiore,

Quanto sopra ci spiega il perchè i miei detonatori a fulminato e perclorato possano riuscire talvolta più efficaci di quelli a solo fulminato. Dico *talvolta* perchè qui non è contemplato il vantaggio dovuto alla *velocità* d'azione.

3.° Perclorato d'ammonio e carbone

$$NH^4ClO^4 + C = N + 2H^2O + CO^2 + Cl$$

Calorie prodotte dalla formazione di CO^2	=	94
» » » » » $2H^2O = 2 \times 58,2$	=	116,4
		210,4
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4	=	79,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	130,7

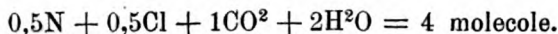
QE = $130,7 \times 425$ a $130,7 \times 436 = 55547,5$ a $56985,2$ chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4ClO^4 + C = 129,5$ (unità chimiche). Quindi :

$$\frac{129,5}{55547,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{129,5}{56985,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 428934 \quad X' = 440040$$

Energia potenziale = *428,934* a *440,040* dinamodi.

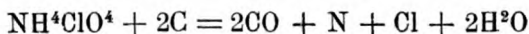
Numero delle molecole gassose formatesi nell' esplosione della miscela :

$$0,5N + 0,5Cl + 1CO^2 + 2H^2O = 4 \text{ molecole.}$$

Ora $22,32 \times 4 = 89,28$ litri di gas. Quindi:

$$\frac{129,5}{89,28} = \frac{1000}{X}; \quad X = 689,42$$

cioè 1 kg. della miscela esplodendo dà 689,42 litri di gas considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

La miscela a combustione incompleta :

$$NH^4ClO^4 + 2C = 2CO + N + Cl + 2H^2O$$

ha un' energia potenziale minore ma sviluppa un volume di gas maggiore e cioè 788,69 litri di gas considerati a 0° e 760 mm.

Ora si noti che per es. la miscela $4HNO^3 + 5C (= 2K^2CO^3 + + 2N^2 + 3CO^2)$ avrebbe un'energia potenziale = 340 dinamodi e darebbe 240 litri di gas e la miscela $2KClO^2 + 3C = 2KCl + 3CO^2$

avrebbe un'energia potenziale di circo 470 dinamodi e darebbe 238 litri di gas. Ciò va d'accordo con quanto precedentemente ho osservato circa il comportamento del perclorato d'ammonio in presenza di materiali combustibili in confronto col comportamento del nitrato e clorato potassico. Si noti inoltre come adoperando una miscela di perclorato con un carbone contenente idrogeno l'energia potenziale dovrà aumentare, ciò che spiega la grande potenza della polvere al Cannel da me proposta.

4.° Perclorato d'ammonio e zolfo.

$$3NH^4ClO^4 + 2S = 3N + 3Cl + 6H^2O + 2SO^3$$

Calorie prodotte dalla formazione di	$2SO^2 = 2 \times 91,8 =$	183,6
" " " " "	$6H^2O = 6 \times 58,2 =$	349,2
		532,8
Calorie assorbite dalla form. di	$3NH^4ClO^4 = 3 \times 79,7 =$	239,1
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	$=$	293,7

$QE = 293,7 \times 425$ a $293,7 \times 436 = 124822,5$ a $128053,2$ chilogrammetri.

Peso del sistema $3NH^4ClO^4 + 2S = 416,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{416,5}{124822,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{416,5}{128053,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 299693 \quad X' = 307450$$

Energia potenziale = *299,693* a *307,450* dinamodi.

Numero delle molecole gassose formatesi nell'esplosione della miscela:

$$1,5\,N + 1,5\,Cl + 6\,H^2O + 2\,SO^3 = 11 \text{ molecole.}$$

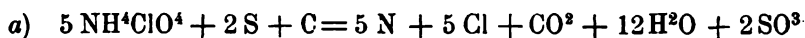
Ora $22,32 \times 11 = 245,52$ litri di gas. Quindi:

$$\frac{416,5}{245,52} = \frac{1000}{X}; \; X = 589,48,$$

cioè 1 kg. della miscela esplosiva svilupperebbe 589,48 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

Nel caso di un dosamento a combustione incompleta $NH^4ClO^4 + S = N + 2H^2O + SO^2 + Cl$ si avrebbe un'ergia potenziale = 309 dinamodi ed un volume gassoso a 0^0 e 760 mm. di 597 litri, cioè complessivamente un effetto un poco maggiore che nel caso precedente; tale effetto può considerarsi ancora più alto riflettendo al caso della dissociazione dell' SO^3 alla temperatura di esplosione.

5.° Perclorato d'ammonio, zolfo e carbone.

a) $5NH^4ClO^4 + 2S + C = 5N + 5Cl + CO^2 + 12H^2O + 2SO^3$

Calorie prodotte dalla formazione di CO^2	=	94,0
" " " " " $12H^2O (12 \times 58,2)$	=	698,4
" " " " " $2SO^3 (2 \times 91,8)$	=	183,6
		976,0
Calorie assorbite dalla formazione di $5NH^4ClO^4 (5 \times 79,7)$	=	398,5
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	577,5

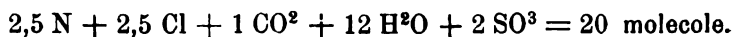
QE = 577,5 × 425 a 577,5 × 436 = 245437,5 a 251790 chilogrammetri.

Peso del sistema $5NH^4ClO^4 + 2S + C = 663,5$ (unità chimiche). Quindi :

$$\frac{663,5}{245437,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{663,5}{251790} = \frac{1000}{X'} \; ; \; X = 369913 \; ; \; X' = 379487$$

Energia potenziale = *369,913* a *379,487* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell'esplosione :

$2,5N + 2,5Cl + 1CO^2 + 12H^2O + 2SO^3 = 20$ molecole.

Ora 20 × 22,32 = 446,40 litri di gas.

Quindi:

$$\frac{663,5}{446,40} = \frac{1000}{\times}\ ;\ \times = 672,79\ ,$$

cioè 1 kg. di miscela esploderebbe sviluppando 672,79 litri di gas, considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

b) $2\,NH^4ClO^4 + S + C = SO^2 + CO^2 + N^2 + Cl^2 + 4\,H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di SO^2	=	69,4
» » » » » CO^2	=	94,0
» » » » » $4\,H^2O = 4 \times 58,2$	=	232,8
		396,2
Calorie assorbite dalla formazione di $2\,NH^4ClO^4 = 2 \times 79,7$	=	159,4
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	236,8

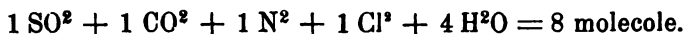
QE = 236,8 × 425 a 236,8 × 436 = 100640 a 103244,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $2\,NH^4ClO^4 + S + C = 279$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{279}{100640} = \frac{1000}{\times} \text{ a } \frac{279}{103244,8} = \frac{1000}{\times'}\ ;\ \begin{array}{l}\times = 360716\\ \times' = 370053\end{array}$$

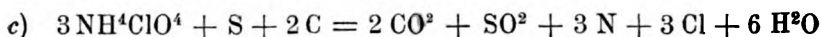
Energia potenziale = *360,716* a *370,053* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell'esplosione:

$$1\,SO^2 + 1\,CO^2 + 1\,N^2 + 1\,Cl^2 + 4\,H^2O = 8 \text{ molecole.}$$

Ora 8 × 22,32 = 178,56 litri di gas. Quindi:

$$\frac{279}{178,56} = \frac{1000}{\times}\ ;\ \times = 640\ ,$$

cioè 1 kg. della miscela esplosiva produrrebbe 640 litri di gas, considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

c) $3\,NH^4ClO^4 + S + 2\,C = 2\,CO^2 + SO^2 + 3\,N + 3\,Cl + 6\,H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $2\,CO^2 = 2 \times 94 = 188{,}0$
„ „ „ „ „ $SO^2 = 69{,}4$
„ „ „ „ „ $6\,H^2O = 6 \times 58.2 = 349{,}2$

606,6

Calorie assorbite dalla formazione di $3\,NH^4ClO^4 = 79{,}7 \times 3 = 239{,}1$

367,5

QE $= 367{,}5 \times 425$ a $367{,}5 \times 436 = 156187{,}5$ a 160230 chilogrammetri.

Peso del sistema $3NH^4ClO^4 + S + 2\,C = 408{,}5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{408{,}5}{156187.5} = \frac{1000}{\times} \text{ a } \frac{408{,}5}{160230} = \frac{1000}{\times}; \quad \times = 382343, \quad \times' = 392239$$

Energia potenziale = *382,343* a *392,239* dinamodi.

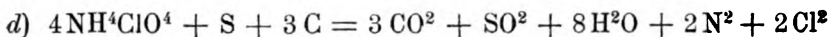
Numero delle molecole gassose prodottesi nell' esplosione:

$2\,CO^2 + 1\,SO^2 + 1{,}5\,N + 1{,}5\,Cl + 6\,H^2O = 12$ molecole.

Ora $12 \times 22{,}32 = 267{,}84$ litri di gas. Quindi:

$$\frac{408{,}5}{267{,}84} = \frac{1000}{\times}; \ \times = 655{,}66$$

Volume gassoso misurato a 0^0 e 760 mm. di press. = 655,66 litri.

d) $4\,NH^4ClO^4 + S + 3\,C = 3\,CO^2 + SO^2 + 8\,H^2O + 2\,N^2 + 2\,Cl^2$

Calorie dovute alla formazione di $SO^2 = 69{,}4$
„ „ „ „ „ $3\,CO^2 = 3 \times 94 = 282{,}0$
„ „ „ „ „ $8\,H^2O = 8 \times 58{,}2 = 465{,}6$

816,0

Calorie assorbite dalla formazione di $4\,NH^4ClO^4 = 4 \times 70{,}7 = 318{,}8$

Calorie prodotte dalla combustione della miscela $= 497{,}2$

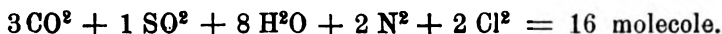
$QE = 497{,}2 \times 425$ a $497{,}2 \times 436 = 211310$ a $216779{,}2$ chilogrammetri.

Peso del sistema $4\,NH^4ClO^4 + S + 3\,C = 538$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{538}{211310} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{538}{216779{,}2} = \frac{1000}{X'}\,; \quad \begin{array}{l} X = 392769 \\ X' = 402935 \end{array}$$

Energia potenziale = *392,769* a *402,935* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell' esplosione:

$$3\,CO^2 + 1\,SO^2 + 8\,H^2O + 2\,N^2 + 2\,Cl^2 = 16 \text{ molecole.}$$

Ora $22{,}32 \times 16 = 357{,}12$ litri di gas. Quindi:

$$\frac{538}{357{,}12} = \frac{1000}{X}\,; \; X = 663{,}79\,,$$

cioè 1 kg. della miscela esplodendo darebbe 663,79 litri di gas, considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

Importa osservare:

1.° Nelle miscele *a*) *b*) *c*) *d*) in generale coll' aumentare del percentuale in carbone e col diminuire dello zolfo aumenta l'energia potenziale quindi la quantità di calore svoltasi nella reazione fino alle miscele di perclorato con solo carbone, che sono quelle che posseggono la più alta energia potenziale. Conformemente a ciò nella pratica è risultato che lo zolfo rende meno dirompente l'esplosivo. Anche piccole quantità di zolfo (relativamente parlando) fanno sì che ne' cilindri di piombo sotto il detonatore a fulminato di mercurio la polvere non dia effetto notevole.

2.° Anche il volume de' gas, va aumentando col percentuale di carbone ma di poco.

3.° Facendo i dosamenti a combustione incompleta del carbonio, cioè a CO, diminuirà al solito l'energia potenziale e aumenterà il volume de' gas. Sono però da tenersi in conto i fenomeni della disassociazione del CO^2 alla temperatura di esplosione.

4.° L'energia potenziale della polvere nera ordinaria varia da 225 (inglese da mina) a 347 dinamodi circa; quella della polvere al clorato potassio = 420 dinamodi. Si può in generale ritenere che il calore svolto dalla polvere clorata sia il doppio di quello svolto dalla polvere ordinaria e il volume de' gas vicino l'uno all'altro. La polvere ordinaria dà 360 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

6.° Perclorato d'ammonio e cellulosa

$$C^6H^{10}O^5 + 6\,NH^4ClO^4 = 6\,CO^2 + 17\,H^2O + 3\,N^2 + 3\,Cl^2$$

Calorie prodotte dalla formazione di	$6\,CO^2 = 6 \times 94$ =	564,0
„ „ „ „	„ $17H^2O = 17 \times 58,2$ =	989,4
		1553,4
Calorie assorbite dalla formazione di	$C^6H^{10}O^5$ =	227,0
„ „ „ „	„ $6NH^4ClO^4 = 6 \times 79,7$ =	478,2
		705,2
		1553,4
		705,2
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	848,2

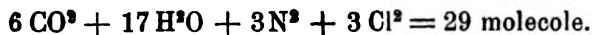
QE = $848,2 \times 425$ a $848,2 \times 436 = 360485$ a $369815,2$ chilogrammetri.

Peso del sistema $C^6H^{10}O^5 + 6\,NH^4ClO^4 = 867$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{867}{360485} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{867}{369815,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 415784 \quad X' = 426534$$

Energia potenziale = *415,784* a *426,534* dinamodi.

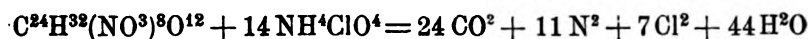
Numero delle molecole gassose svoltesi nell'esplosione :

$$6\,CO^2 + 17\,H^2O + 3\,N^2 + 3\,Cl^2 = 29 \text{ molecole.}$$

Ora $29 \times 22,32 = 647,28$ litri di gas.
Quindi :

$$\frac{867}{647,28} = \frac{1000}{X}\;;\; X = 746,57\,,$$

cioè 1 kg. della miscela darebbe nell' esplosione 746,57 litri di gas considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

7.° *a*) Perclorato d'ammonio e cellulósa ottonitrica

$$C^{24}H^{32}(NO^3)^8O^{12} + 14\,NH^4ClO^4 = 24\,CO^2 + 11\,N^2 + 7\,Cl^2 + 44\,H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di $24\,CO^2 = 24 \times 94 = 2256$
" " " " " $44\,H^2O = 44 \times 58,2 = 2560,8$

4816,8

Cal. assorbite dalla formazione di $14NH^4ClO^4 = 14 \times 79,7 = 1115,8$
" " " " " $C^{24}H^{32}(NO^3)^8O^{12} = 601,2$

1717,0

4816,8
1717,0

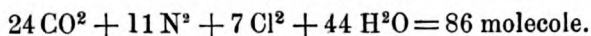
Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 3099,8
$QE = 3099,8 \times 425$ a $3099,8 \times 436 = 1317415$ a 1351512,8 chilogrammetri.

Peso del sistema: $C^{24}H^{32}(NO^3)^8O^{12} + 14\,NH^4ClO^4 = 2653$ (unità chimiche).
Quindi :

$$\frac{2653}{1317415} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{2653}{1351512,8} = \frac{1000}{X'}\;;\; \begin{matrix} X = 496575 \\ X' = 509424 \end{matrix}$$

Energia potenziale = *496,575* a *509,424* dinamodi.

Numero delle molecole gassose svoltesi nell'esplosione:

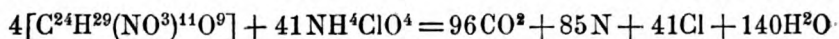
$$24\,CO^2 + 11\,N^2 + 7\,Cl^2 + 44\,H^2O = 86 \text{ molecole.}$$

Ora $86 \times 22,32 = 1919,52$ litri di gas.
Quindi:

$$\frac{2653}{1919,52} = \frac{1000}{\times}\,;\ \times = 723,52\,,$$

cioè 1 kg. della miscela darebbe esplodendo un volume gassoso = 723,52 litri considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

---

b) Perclorato d'ammonio e cellulosa endecanitrica

$$4[C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9] + 41\,NH^4ClO^4 = 96\,CO^2 + 85\,N + 41\,Cl + 140\,H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di $96\,CO^2 = 96 \times 94$	=	9024
" " " " " $140\,H^2O = 58,2 \times 140$	=	8148
		17172
Cal. assorbite dalla for. di $4[C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9] = 624 \times 4$	=	2496
" " " " " $41\,NH^4ClO^4 = 41 \times 79,7$	=	3267,7
		5763,7
		17172,0
		5763,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	11408,3

QE = $11408,3 \times 425$ a $11408,3 \times 436 = 4848527,5$ a 4974018,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $4[C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9] + 41\,NH^4ClO^4 = 9389,5$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{9389,5}{4848527,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{9389,5}{4974018,8} = \frac{1000}{X'} ; \quad X = 516377 \quad X' = 529731$$

Energia potenziale = *516,377* a *529,731* dinamodi.

Numero delle molecole gassose svoltesi nell'esplosione:

$$96\,CO^2 + 42,5\,N^2 + 20,5\,Cl^2 + 140\,H^2O = 299 \text{ molecole.}$$

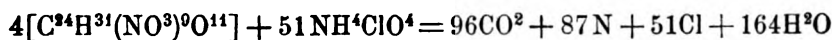
Ora $299 \times 22,32 = 6673,68$ litri di gas.
Quindi:

$$\frac{9389,5}{6673,68} = \frac{1000}{X} ; \quad X = 710,75 ,$$

cioè 1 kg. della miscela darebbe esplodendo un volume gassoso = = 710,75 litri considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

---

c) Perclorato d'ammonio e cellulosa enneanitrica

$$4[C^{24}H^{31}(NO^3)^9O^{11}] + 51\,NH^4ClO^4 = 96CO^2 + 87\,N + 51Cl + 164H^2O$$

Cal. prodotte dalla formazione di $96\,CO^2 = 96 \times 94$ = 9024
" " " " " $164\,H^2O = 164 \times 58,2$ = 9544,8

18568,8

Cal. assorbite dalla for. di $4[C^{24}H^{31}(NO^3)^9O^{11}] = 4 \times 696$ = 2784
" " " " " $51\,NH^4ClO^4 = 51 \times 79,7$ = 4064,7

6848,7

18568,8
6848,7

Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 11720,1

$QE = 11720,1 \times 425$ a $11720,1 \times 436 = 4981042,5$ a $5109963,6$ chilogrammetri.

Peso del sistema $4[C^{24}H^{31}(NO^3)^9O^{11}] + 51\,NH^4ClO^4 = 10204{,}5$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{10204{,}5}{4981042{,}5} = \frac{1000}{\times} \text{ a } \frac{10204{,}5}{5109963{,}6} = \frac{1000}{\times'} ; \quad \times = 488122 \quad \times' = 500755$$

Energia potenziale = *488,122* a *500,755* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell' esplosione:

$$96\,CO^2 + 43{,}5\,N^2 + 25{,}5\,Cl^2 + 164\,H^2O = 329 \text{ molecole.}$$

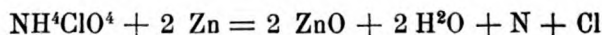
Ora $22{,}32 \times 329 = 7343{,}28$ litri.

Quindi:

$$\frac{10204{,}5}{7343{,}28} = \frac{1000}{\times} ; \times = 719{,}61 ,$$

cioè 1 kg. della miscela esplosiva svilupperebbe 719,61 litri di gas considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

Da quanto sopra si deduce che tanto meno la cellulosa è nitrata e tanto maggiore è il volume de' gas che si ottengono dall'esplosione; la miscela con cellulosa pura dà il massimo. Invece l'energia potenziale va aumentando col grado di nitrazione. Quando poi si consideri che l' energia potenziale del fulmicotone è = 467 dinamodi, si vedrà che l'aggiunta di perclorato ne aumenta di poco l'effetto, ciò che del resto risultò anche sperimentalmente.

8.° Finalmente io ho sperimentato che le miscele di perclorato d'ammonio con metalli finamente divisi (in specie alluminio = allo stato di purpurina =) dànno rilevanti effetti = Contemplo il caso della miscela con zinco.

$$NH^4ClO^4 + 2\,Zn = 2\,ZnO + 2\,H^2O + N + Cl$$

Calorie dovute alla formazione di $2\,ZnO = 2 \times 86,4 \quad = 172,8$

„ „ „ „ „ $2\,H^2O = 2 \times 58,2 \quad = 116,4$

$289,2$

Calorie assorbite dalla formazione di $NH^4ClO^4 \quad = \ 79,7$

Calorie dovute alla combustione della miscela $\quad = 209,5$

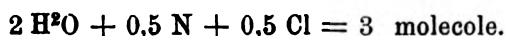
$QE = 209,5 \times 425$ a $209,5 \times 436 = 89037,5$ a 91342 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4ClO^4 + 2\,Zn = 247,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{247,5}{89037,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{247,5}{91342} = \frac{1000}{X'} ; \quad X = 359747 \quad X' = 369057$$

Energia potenziale = *359,747* a *369,057* dinamodi.

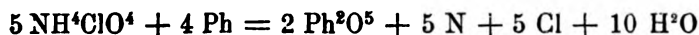
Numero delle molecole gassose svoltesi nella combustione:

$$2\,H^2O + 0,5\,N + 0,5\,Cl = 3 \text{ molecole.}$$

Ora $22,32 \times 3 = 66,96$ litri di gas.
Quindi:

$$\frac{247,5}{66,96} = \frac{1000}{X} ; \; X = 270,50,$$

cioè 1 kg. della miscela svilupperebbe esplodendo 270,50 litri di gas considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

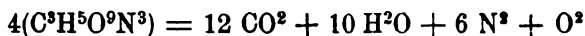
Può avere ancora qualche interesse il rimarcare come la miscela esplosiva:

$$5\,NH^4ClO^4 + 4\,Ph = 2\,Ph^2O^5 + 5\,N + 5\,Cl + 10\,H^2O$$

abbia un'energia potenziale = *554* a *558* dinamodi.

Da tutto quanto ho riferito risulta chiaramente definita la funzione del perclorato d'ammonio negli esplosivi. Non solo le sue miscele hanno un'elevata energia potenziale ma altresì sviluppano un grande volume di gas. Le due condizioni insieme riunite in alto grado fanno sì che tali miscele riescano nella pratica efficacissime.

Vengo ora, siccome la superiorità del perclorato ammonico di fronte ad altri sali ossidanti negli esplosivi risultò indiscutibile, al paragone non solo con la nitroglicerina, ma anche con le miscele esplosive che vanno in commercio e di cui essa forma la base.

La nitroglicerina ha un'energia potenziale = 684 dinamodi e 1 kg. svilupperebbe teoricamente circa 713 litri di gas, considerati a 0° e 760 mm. di pressione, secondo la formola di decomposizione:

$$4(C^3H^5O^9N^3) = 12\ CO^2 + 10\ H^2O + 6\ N^2 + O^2$$

Ma la nitroglicerina rappresenta un *maximum* che non è mai nella pratica raggiunto: 1° perchè non si adopera mai da sola. Ed ecco in fatti che la gelatina esplosiva, che è ritenuto il più potente esplosivo, ha un'energia potenziale = 669 dinamodi e un volume de' gas minore di 713. Così tanto nell'energia potenziale quanto nel quantitativo del volume de' gas vanno diminuendo l'ammonio gelatina (554 dinamodi), la dinamite N. 1 = 25 materia inerte e 75 nitroglicerina (472 dinamodi), la dinamite N. 3 (382 dinamodi), la dinamite ammoniacale (526 dinamodi), la dinamite gelatina (501 dinamodi). Il fulmicotone secco dà (467 dinamodi). Aggiungo inoltre che le dinamiti gomme e dinamiti gelatine, che vanno attualmente in commercio, per la tendenza industriale a fabbricarle il più povere possibile di nitroglicerina, sono come energia potenziale e come volume de' gas non certamente superiori alla semplice miscela di perclorato d'ammonio e carbone. Basta ora paragonare questi pochi dati con i precedenti per rilevare come alcuni esplosivi a base di perclorato d'ammonio, tanto per l'energia potenziale quanto per il volume de' gas, possano felicemente rivaleggiare con le più potenti dinamiti gomme e gelatine dinamiti in uso; nella pratica le hanno superate. In quanto poi al paragone con altri esplosivi in uso, per es. l'acido picrico, i vantaggi presentati dagli esplosivi a base di perclorato sono ancora maggiori.

Sono felice che i dati del calcolo, sia pure approssimati, confermino quanto le mie esperienze avevano dimostrato.

Prima di chiudere questa nota importa rilevare un'anomalia esistente per insufficiente disposizione delle leggi in riguardo agli esplosivi e mi sia permesso accennarla in un giornale scientifico, ritenendo che sia inutile la speculazione scientifica se non ci illumina sulle necessità pratiche della vita.

Il detonatore che si adopera comunemente in Italia per incendiare le differenti dinamiti è a carica di fulminato di mercurio troppo bassa; in Francia se ne adoperano con più grammi di carica. Ne consegue un effetto minore.

Così io mi sono accorto che la mia polvere al Cannel dà risultati senza paragone più brillanti quando detona sotto un detonatore a carica di fulminato maggiore di quella che hanno i detonatori che si vendono comunemente in Italia.

Parlo, s'intende, per le cariche di esplosivi in mina poichè per quelle piccole nei piombi di prova il detonatore ordinario è più che sufficiente.

Prima di terminare questi miei lavori dovrò ancora trattare dei dati sperimentali sulla misura delle calorie, volume de' gas etc., e dell'uso pratico nelle mine di questi materiali e ciò quando potrò avere a disposizione i convenienti apparecchi e mi giungeranno le relazioni sulla messa in opera dei materiali, che ho sottoposto ormai alla pratica con la speranza di riuscire utile all'industria dalla quale bisogna fare ogni sforzo per bandire o almeno limitare la nitroglicerina e i suoi prodotti, causa continua e spesse volte inevitabile di disastri. Forse non saranno gli esplosivi al perclorato che raggiungeranno questa meta: sono però contento di aver praticamente presa questa iniziativa.

Roma, 26 Ottobre 1900.

Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali;

nota I.ª di G. BRUNI ed N. PAPPADÀ.

(*Giunta il 28 novembre 1900*)

Lo studio della natura delle soluzioni colloidali ha sempre presentato ai chimici un problema altrettanto interessante quanto difficile da risolvere.

Le ricerche intorno a tale questione ripresero quindi nuovo sviluppo ogni volta che sorse qualche nuova teoria fisico-chimica, la quale apparisse capace di portare nuova luce sull'argomento. Così appena sorta la teoria delle soluzioni diluite, molti furono gli autori — primo fra i quali il Paternò (¹) — che cercarono di applicarla allo studio delle soluzioni colloidali. Lo sviluppo attuale delle teorie dell' equilibrio chimico produsse ora un nuovo incremento in tale ordine di ricerche, fra le quali ricorderemo quelle importantissime del van Bemmelen (²) sulle gelatine. Le pubblicazioni riguardanti questo punto della chimica teorica formano quindi ormai una letteratura estremamente abbondante, nella quale si ritrovano bensì dati numerosi, ma assai spesso incerti e contraddittori.

Questi studi riguardano essenzialmente i due punti fondamentali del problema, e cioè: da un lato la natura e l'intima costituzione delle soluzioni colloidali, dall' altro le trasformazioni che queste soluzioni subiscono coagulando o gelatinizzando, e le proprietà dei coaguli e delle gelatine.

Di entrambi questi punti ci occuperemo successivamente esponendo alcune nostre ricerche sperimentali, e le considerazioni teoriche che dai risultati nostri, e da quelli degli altri autori ci sembra possano dedursi.

Senza voler riassumere qui tutta la bibliografia dell' argomento che, come dicemmo, è estremamente estesa (ci riserviamo di farlo

(¹) Gazz. chim. ital. 1889, 684.
(²) Zeitschr. anorg. Chemie: XIII, 283; XVIII, 14; XX, 185, ecc.

in una più estesa pubblicazione), diremo che intorno alla natura intima delle soluzioni colloidali le conclusioni dei varî autori possono raggrupparsi e riassumersi in queste due diametralmente opposte fra loro:

1.° Le soluzioni colloidali sono vere e proprie soluzioni. La differenza unica fra esse e le soluzioni ordinarie consiste in ciò, che la sostanza disciolta si trova nelle soluzioni colloidali allo stato di aggregati molecolari assai complessi. Da questo stato di aggregazione molecolare dipendono le proprietà particolari delle soluzioni colloidali, cioè i valori piccolissimi della pressione osmotica, i minimi abbassamenti del punto di congelamento, i minimi innalzamenti del punto di ebullizione, la lentezza della diffusione, ecc.

2.° Le soluzioni colloidali non sono vere soluzioni, ma debbono invece ritenersi come sospensioni nelle quali la sostanza colloide si trova in uno stato di estrema suddivisione. Le deboli pressioni osmotiche osservate dipondono unicamente da traccie di sostanze cristalloidi che assai difficilmente possono eliminarsi. Soluzioni colloidali pure non dovrebbero presentare nessuna pressione osmotica, e conseguentemente nessuna differenza fra il loro punto di congelamento e di ebullizione e quello dell'acqua pura.

Fra queste due opposte opinioni vennero emesse o potrebbero immaginarsi alcune ipotesi intermedie. Citeremo fra queste quella recentemente esposta da W. B. Hardy (1), secondo il quale una parte della sostanza colloide si troverebbe disciolta, e la massima parte invece sospesa nella sua stessa soluzione. Non volendo accettare il concetto che si tratti di sospensioni, si potrebbe inoltre supporre che si abbia uno stato speciale di soluzione nel quale le particelle sciolte non esercitassero alcuna pressione osmotica. Una supposizione di questo genere fu esposta dal Krafft (2), il quale accettando incondizionatamente la teoria cinetica delle soluzioni, ammette che le molecole colloidi si muovano non secondo traiettorie rettilinee, ma secondo traiettorie curvilinee chiuse; la risultante dei loro movimenti e quindi la pressione osmotica sarebbe nulla. Una ipotesi più verosimile si potrebbe fare ammettendo che

(1) Zeitschr. physik. Chemie XXXIII, 385.
(2) Berichte XXIX, 1341.

nelle soluzioni colloidali la polimerizzazione delle molecole della sostanza disciolta sia non solamente grande, ma addirittura infinita; ciò spiegherebbe ugualmente bene il non aversi alcuna pressione osmotica.

Per potere però discutere con fondamento queste diverse teorie, occorre anzitutto risolvere una questione di fatto fondamentale: le pressioni osmotiche, e le corrispondenti variazioni nei punti di congelamento e di ebullizione presentano nelle soluzioni colloidali realmente valori minimi, o questi valori non sono piuttosto (dopo una dialisi sufficiente) addirittura nulli?

Già il Krafft (l. c.) ebbe ad accennare che soluzioni colloidali concentrate di saponi presentano esattamente lo stesso punto di ebullizione dell' acqua pura. La questione non è però facile a risolvere, poichè è assai difficile il liberare, anche per dialisi prolungata, una soluzione colloidale dalle ultime traccie di sostanza cristalloide che possono di per sè determinare i piccoli abbassamenti in questione.

Una prova decisiva dell' esistenza reale di una pressione osmotica dovuta al colloide si credette di avere nella esperienza di Linebarger ([1]), il quale misurò la pressione osmotica determinata dall'acido wolframico in una cellula chiusa da una membrana animale non permeabile pei colloidi, ma permeabile invece per i cristalloidi che possono rimanere nella soluzione. Però anzitutto Sabanejeff ([2]) provò più tardi la non esistenza dell'acido wolframico colloidale; e ad ogni modo un'esperienza isolata non sarebbe concludente; anche così operando errori sono possibili ed anche facili, poichè fino a che la dialisi non è assolutamente terminata, ed il cristalloide non ha assunto la identica concentrazione dentro e fuori della cellula, esso esercita sempre una pressione uguale alla differenza delle due concentrazioni.

La questione che noi ci siamo posti ne involge un'altra. Se le soluzioni colloidali sono vere soluzioni e le loro pressioni osmotiche reali per quanto piccole, la differenza fra esse e le soluzioni ordinarie è puramente graduale; è da aspettarsi quindi che vi siano sostanze formanti un passaggio fra i cristalloidi ed i colloidi.

([1]) Silliman Journ. [3] XLIII, 218.
([2]) Zeitschr. anorg. Chemie, XIV, 354.

Nel caso inverso la differenza deve essere sostanziale, senza transizione. In realtà si hanno molte sostanze, ad es. la destrina, l'acido molibdico ecc., che vennero chiamate semi-colloidi perchè in soluzione dimostrano aggregati molecolari considerevoli, ma non enormi come quelli dei veri colloidi.

Noi abbiamo anzitutto preparato le soluzioni di alcuni veri colloidi e quindi quelle di alcune di questi semi-colloidi, e ne abbiamo studiato le proprietà.

Abbiamo anzitutto sperimentato sulle soluzioni dei seguenti colloidi: acido silicico, idrato ferrico, idrato cromico, ferrocianuro ferrico, albumina d'uovo e gelatina. Dei metodi di preparazione e dei dettagli delle esperienze parliamo più innanzi.

Il metodo generale seguito fu il seguente: Le soluzioni venivano sottoposte alla dialisi durante un periodo mai inferiore a due settimane, e talvolta superiore ad un mese. Durante questo periodo, e specialmente nei primi giorni, veniva assai spesso cambiata l'acqua nel recipiente esterno.

Durante questa dialisi nessuna traccia di sostanza colloide diffondeva attraverso il dializzatore; ciò per alcune sostanze come l'idrato ferrico o meglio ancora l'azzurro di Berlino era assai facile da riscontrare anche per piccolissime traccie. Allorchè il liquido esterno non palesava più traccia apprezzabile del cristalloide impiegato nella preparazione, si cambiava ancora l' acqua, si lasciava la soluzione colloidale ancora per alcuni giorni in equilibrio con questa, e finalmente si confrontava il suo punto di congelamento, non con quello dell'acqua pura, ma con quello di questo liquido esterno. Le esperienze venivano naturalmente ripetute più volte, e per ogni esperienza si eseguirono sempre varie letture.

Così operando con soluzioni variamente concentrate dei colloidi suddetti, non abbiamo potuto mai osservare differenze apprezzabili nel punto di congelamento dei due liquidi. Le minime oscillazioni (di qualche millesimo di grado) talvolta osservate erano sempre saltuarie, talvolta al di sopra cioè, e talvolta al di sotto del punto di congelamento del liquido esterno, e quindi evidentemente dovute ad errori di lettura.

Nelle soluzioni di questi colloidi si hanno quindi abbassamenti dei punti di congelamento assolutamente nulli, od almeno assai inferiori ai limiti di sensibilità dei metodi di osservazione.

Abbiamo anche eseguite alcune determinazioni di tensione di vapore col metodo di Ostwald e Walker, alquanto modificato, ponendo cioè in serie cinque bolle di Liebig, le prime tre riempite della soluzione colloidale, e le ultime due col liquido esterno. Le variazioni di peso delle ultime quattro bolle dopo 24 ore di passaggio della corrente d'aria, differivano sempre fra loro di valori minimi ed oscillanti.

Noi abbiamo studiato quindi le soluzioni di alcuni cosidetti semicolloidi, e principalmente di destrina e di acido molibdico. Il comportamento di queste è però sostanzialmente diverso da quello dei colloidi veri.

Anzitutto questi corpi passano sempre e con facilità relativamente grande attraverso alle pareti del dializzatore; solamente con una velocità minore dei cristalloidi, ciò che è da aspettarsi per la differenza nei pesi molecolari; le loro soluzioni dànno abbassamenti dei punti di congelamento piccoli, ma nettamente osservabili e proporzionali alla concentrazione. Per es. con diverse soluzioni di destrina ottenemmo pei pesi molecolari valori concordanti assai bene con quello che si calcola per una molecola $(C_6H_{10}O_5)_7 = 1135$. Infine e sopratutto le soluzioni di queste sostanze non coagulano nè gelatinizzano sotto l'azione di alcun reagente.

Non vi è quindi alcuna ragione per ritenere queste sostanze come colloidi; le loro soluzioni sono semplicemente soluzioni di corpi a peso molecolare elevato. La differenza fra esse e le soluzioni dei veri colloidi non è quindi graduale, ma sostanziale.

Questi sono i nostri risultati sperimentali; i quali meritano certo di essere confermati con nuove e più numerose esperienze, ciò che ci proponiamo di fare. Essi ci sembrano però fin d'ora abbastanza ben fondati per poterne dedurre, con sufficiente probabilità, alcune considerazioni teoriche.

Noi cercheremo di applicare a questo problema la teoria delle fasi, che è singolarmente atta a risolvere tali questioni, e che si tentò già di applicare (Hardy, l. c.) allo studio delle gelatine, ma non, per quanto ci consti, a quello delle soluzioni colloidali.

Se le soluzioni colloidali sono vere soluzioni omogenee, esse devono considerarsi come formanti una sola fase; se esse sono sospensioni, per quanto finissime, si hanno evidentemente due fasi, il liquido, e le particelle sospese. Deve risultare da ciò una differenza di comportamento nelle proprietà fisiche.

Data una soluzione colloidale in presenza del vapor d'acqua, si ha nella prima ipotesi un sistema bivariante, nella seconda uno monovariante; quindi nella prima ipotesi dovrebbe essere possibile avere la stessa tensione di vapore a due diverse temperature (variando la concentrazione); nella seconda ipotesi invece il sistema potrebbe bensì esistere a diverse temperature e sotto diverse tensioni di vapore, ma ad una data temperatura corrisponderebbe una ed una sola pressione; in tal caso l'aumento della concentrazione sarebbe solo apparente, perchè la sostanza aggiunta resterebbe sospesa. Questo secondo i nostri risultati sperimentali sembra essere ciò che realmente si verifica.

Analogamente procede la cosa per il congelamento delle soluzioni colloidali. Nella prima ipotesi si hanno qui tre fasi coesistenti: ghiaccio, soluzione e vapore, quindi un sistema monovariante; nella seconda quattro cioè in più la sostanza colloide sospesa; quindi si avrebbe un sistema invariante. Nel primo caso si potrebbero avere parecchie temperature di congelamento corrispondenti alle diverse concentrazioni; nel secondo questo sistema invariante può aversi ad una sola temperatura. Questo è, secondo noi, quello che effettivamente accade.

I fatti starebbero quindi per fare ammettere che le soluzioni colloidali siano sospensioni. A questa conclusione sembrerebbe che si potesse arrivare già coll'applicazione della teoria delle soluzioni senza applicare la legge delle fasi; in tal caso però sarebbe possibile rispondere, come già dicemmo, ed in modo abbastanza plausibile, con una nuova ipotesi; coll'ammettere cioè, come fece Krafft, uno stato speciale di soluzione nel quale la sostanza sciolta non potesse esercitare pressione osmotica. La legge delle fasi non permette invece di sfuggire nemmeno così alle nostre conclusioni, poichè per quanto si possa immaginare uno stato particolare delle molecole disciolte, una soluzione per esser tale dovrebbe pur sempre essere omogenea, e costituire cioè una fase sola; mentre i dati sperimentali conducono alla conclusione seguente: che *le soluzioni colloidali si debbono considerare come formate da due fasi.*

Fra i lavori più recenti che condussero a conclusioni analoghe alle nostre citeremo quelli di Bredig e Coehn [1], e quelli di Stöckl

[1] Zeitschr. f. augew. Chemie 1898, 954; Zeitschr. f. physik. Chemie XXXII, 129.

e Vanino [1], i quali, contrariamente alle vedute di Zsigmondy [2], giunsero a questi risultati studiando le proprietà ottiche delle cosidette soluzioni colloidali dei metalli.

Noi abbiamo anche intrapreso una serie di esperienze intorno alla coagulazione delle soluzioni colloidali, e segnatamente intorno all'influenza che hanno su questo fenomeno i varî reagenti chimici; queste esperienze però non sono ancora del tutto complete e ci riserviamo di publicarne in seguito i risultati.

Vogliamo però fin d'ora accennare alle esperienze da noi fatte intorno al calore di gelatinizzazione dell'acido silicico. Secondo i primi dati di Thomsen questo processo avviene senza alcuna variazione termica. Più tardi però Wiedemann e Lüdeking [3] trovarono che neutralizzando con acido cloridrico in presenza una traccia di ammoniaca soluzioni sia diluite, sia concentrate di silicato potassico si ha uno sviluppo di calore misurato in + 12,2 calorie. Dal lavoro di questi autori non appare però che essi si siano preoccupati di distinguere il vero calore di neutralizzazione dal calore svolto nella reazione, ciò che procedendo nel modo da essi indicato è invero assai difficile. Noi abbiamo perciò voluto ripetere queste esperienze in modo esente da queste obiezioni. Noi procedevamo quindi nel modo seguente: mettevamo in una larga provetta una certa quantità (circa 50 centimetri cubici) della soluzione perfettamente dializzata e piuttosto concentrata di acido silicico; lo spazio tra questa ed un'altra provetta più larga veniva riempito con cotone ed il tutto immerso in un largo bicchiere con acqua a 15°; nella soluzione era immerso un termometro diviso in centesimi di grado. Allorchè questo era da un certo tempo perfettamente in quiete, si introducevano con precauzione alcune goccie di una soluzione di fosfato disodico destinate a provocare la coagulazione; questa soluzione era stata conservata immersa nel bagno esterno per tenerla alla temperatura del sistema. Durante la coagulazione la quale durava pochi minuti si osservava attentamente il termometro. In tre esperienze eseguite in queste condizioni con soluzioni di silice perfettamente dializzate, e che contenevano rispettivamente 4,7; 5,3; 8,5 di SiO_2 in 100 parti

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie XXX, 98; XXXIV, 378.
(2) " " " " XXXIII, 63. Cfr. Lieb. Ann. **301**, 29.
(3) Pogg. Ann. [2], XXV, 145.

di soluzione, non potemmo osservare nemmeno traccia di una variazione termometrica. Possiamo quindi affermare che, come aveva già osservato il Thomsen, la coagulazione dell'acido silicico colloidale è un processo che avviene senza variazione termica.

Ecco ora i dettagli delle singole esperienze:

Acido silicico. Le soluzioni venivano preparate col consueto metodo di Graham, neutralizzando cioè con acido cloridrico soluzioni piuttosto concentrate di vetro solubile.

1ª soluzione — 32 giorni di dialisi. Concentrazione: 4,7 di SiO_2 in 100 parti di soluzione.

2ª soluzione — 21 giorni di dialisi. Concentrazione: 5,75 di SiO_2.

3ª soluzione — 27 giorni di dialisi; poi fu fatta evaporare nel vuoto su acido solforico. Concentrazione: 8,7 di SiO_2.

Con ognuna di queste tre soluzioni vennero eseguite due determinazioni crioscopiche confrontando ogni volta la temperatura di congelamento dell'acqua pura, del liquido esterno e della soluzione stessa. In nessuna di queste misure fu osservata traccia di differenza fra la temperatura di congelamento del liquido esterno e quella della soluzione colloidale.

Idrato ferrico. Questa soluzione fu preparata versando a poco a poco una soluzione al 10 per cento di ammoniaca (3 parti) in una soluzione di cloruro ferrico al 30 per cento (5 parti), ed agitando continuamente per ridisciogliere il precipitato di mano in mano che si forma. La dialisi durò 35 giorni. Concentrazione: 4,1 di $Fe(OH)_3$ in 100 parti di soluzione. Vennero eseguite tre determinazioni crioscopiche. Nessun abbassamento osservabile.

Idrato cromico. La soluzione fu preparata col metodo di Graham, 24 giorni di dialisi. Concentrazione: 3,3 di $Cr(OH)_3$ in 100 parti di soluzione. Nessun abbassamento.

Azzurro di Berlino. Questa soluzione colloidale fu preparata sciogliendo il precipitato azzurro di fresco ottenuto in un sesto del suo peso di acido ossalico, 27 giorni di dialisi. Concentrazione:

2,3 di ferrocianuro ferrico in 100 parti di soluzione. Nessun abbassamento.

Albumina d'uovo. 1ª soluzione: 27 giorni di dialisi. Concentrazione circa 2,50 in 100 parti.

2ª soluzione: 19 giorni di dialisi. Concentrazione circa 9,0 in 100 parti,

Con ogni soluzione furono eseguite due determinazioni nel modo consueto. Nessun abbassamento apprezzabile.

Destrina. Le soluzioni vennero così preparate: si faceva una soluzione concentrata di destrina pura, e la si sottoponeva a dialisi. Durante la dialisi la destrina diffondeva sempre ed abbastanza rapidamente nel liquido esterno. La soluzione che si era così notevolmente diluita veniva concentrata nel vuoto su acido solforico. La concentrazione veniva misurata trasformando la destrina mediante inversione in glucosio, e titolando questo col reattivo di Fehling.

1ª soluzione. Concentrazione: 5,83 per cento. Abbassamento del punto di congelamento: $0^{\circ},095$. Peso molecolare trovato: 1135.

2ª soluzione. Concentrazione: 8,1 per cento. Abbassamento del punto di congelamento: $0^{\circ},13$. Peso molecolare trovato: 1153.

Peso molecolare calcolato $(C_6H_{10}O_5)_7 = 1134$.

Acido molibdico. La soluzione fu preparata secondo il metodo di Graham, trattando cioè con acido cloridrico in leggero eccesso una soluzione di molibdato potassico. Furon sottoposte a dialisi prolungatissima durante la quale l'acido molibdico diffondeva continuamente traverso la membrana con notevole velocità. Anche per le soluzioni più concentrate non si trovò alcun reagente capace di provocare la coagulazione.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulle culture del grano e della vite;

nota di OLIVERI V. e ROMANO F.

(Giunta il 5 dicembre 1900)

Uno di noi nell'Aprile del 1895, pubblicava, negli annali delle Stazioni Agrarie Italiane, un lavoro sulla cultura degli agrumi, informato al concetto di conoscere gli elementi e le quantità di essi, che la vegetazione delle singole piante asporta annualmente dal suolo, sotto la forma di foglie, di legno e di frutto.

Questo lavoro analitico è utile nel bilancio agrario, e guida l'agricoltore a fare razionalmente la concimazione per non spendere troppo od inutilmente negli ingrassi, e non fare impoverire il terreno.

Collo stesso scopo ci occupiamo ora dei prodotti della coltura del grano, cioè: frumento, paglie e loppa, e di quelli della coltura della vite, cioè: legno ed uva.

Il metodo, da noi seguito per l'analisi delle ceneri, è quello proposto da R. Bunsen nel suo " Anleitung für analyse der Aschen und mineralwasser ".

L'incenerimento delle sostanze vegetali è stato fatto per piccole porzioni, in capsula di platino, ed al minor calore possibile.

L'azoto organico è stato determinato col metodo di Kielhdal.

Prodotti annuali della coltura del grano.

Le notizie raccolte e le nostre esperienze ci autorizzano a stabilire che la produzione del grano in Sicilia, sopra un ettaro di terreno eguaglia la media di

Frumento	kg.	1200
Paglie asportate dal suolo	"	1400
Loppa " " "	"	500

Questa produzione toglie al terreno, tra le altre, molte sostanze minerali, che le acque pluviali e l'atmosfera non possono resti-

tuire, e perciò essa tende ad esaurire il terreno vegetale di tali elementi.

Noi quindi esaminando la composizione delle ceneri dei prodotti ricavati in un anno da un dato terreno, possiamo conoscere quali e quanti elementi sono stati sottratti colla produzione.

1.° *Esame del frumento.*

In 100 parti troviamo come media:

Acqua perduta a 100°	11,5540
Materia organica bruciata.	86,7310
Ceneri, detratti il carbone e l' CO_2 .	1,7150
Parti	100,0000

Azoto sotto i vari suoi stati	2,3260

Composizione delle ceneri in 100 parti:

Anidride silicilica (SiO_2)	3,5354
Anidride solforica (SO_3).	—
Cloro (Cl)	0,1215
Anidride fosforica (P_2O_5)	56,8920
Ossido di calcio (CaO)	9,3184
Ossido di magnesio (MgO).	3,5756
Ossido di potassio (K_2O)	24,7229
Sesquiossidi di ferro e allumina ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$).	1,3459
Sostanze non determinate e perdite	0,4883
	100,0000

2.° *Esame delle paglie e della loppa* [1].

In 100 parti troviamo come media:

[1] Chiamiamo loppe o lolle gl'indumenti del grano con gli accessori della spiga, unitamente alle fogliuoline ed ai piccoli frammenti della paglia, che non si possono separare nella ventilazione del seme. Perciò la preparazione delle ceneri è stata fatta bruciando un miscuglio proporzionale di paglia e loppa.

Acqua perduta a 100°	10,0056
Materie organiche bruciate.	82,9762
Ceneri detratti il carbone e l'anidride carbonica.	7,0182
	100,0000

Azoto sotto varie forme per 100	0,7915

Composizione delle ceneri in 100 parti:

Anidride silicica (SiO_2)	68,2744
Anidride solforica (SO_3).	7,9954
Cloro (Cl)	0,3608
Anidride fosforica (P_2O_5)	3,8282
Ossido di calcio (CaO)	7,7150
Ossido di magnesio (MgO). . , ...	0,1800
Ossido di potassio (K_2O)	7,2083
Sesquiossido di ferro e di alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$)	3,4806
Sostanze non determinate e perdite	0,9575
	100,0000

Riassumendo i sopranotati risultati, abbiamo che un ettaro di terreno, coltivato a grano fornisce ai prodotti dell'annata:

Azoto nel frumento. . . . . . kg.	27,910
Azoto nelle paglie e loppe . . . „	15,038
Azoto totale kg.	42,948

Ceneri nel frumento. . . . . . kg.	20,580
Ceneri nelle paglie e lolla . . . „	153,346
Ceneri totali kg.	173,926

Specificando la composizione delle ceneri avremo in grammi:

Nome della parte del vegetale	SiO_2	SO_3	Cl	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$Fe_2O_3.Al_2O_3$	N.
Frumento . .	728	—	25	11709	1918	736	5089	—	277	27910
Paglie . . .	104696	12260	553	5870	11830	276	11053	—	5340	15035
Totale	105724	12260	578	16579	13748	1012	16142	—	5617	42945

Prodotti annuali della coltura della vite.

Le foglie sono restituite al suolo e quindi non ne teniamo conto nel nostro bilancio.

Il legno asportato con la potatura si calcola in media a grammi 532 per individuo.

L'uva prodotta annualmente si calcola in Sicilia sulla media di grammi 1500 per ogni vite.

Un ettaro di terreno mantiene 4400 individui, equidistante fra loro m. 1,50.

Da questi dati ne risulta che la quantità di legno, asportato con la potatura da un ettaro di terreno è kg. 2340; e quello dell'uva prodotta è di kg. 6600.

L'uva per maggior dettaglio e per l'esattezza dei risultati analitici l'abbiamo distinto nelle seguenti parti: Graspi, Bucce-Vinacciuoli e Succo o Mosto.

Con diverse esperienze abbiamo potuto constatare, che le quattro parti, nelle quali abbiamo distinto l'uva, stanno fra loro nelle seguenti proporzioni:

	Percentuale		Totale
Graspi	2,35	kg.	155,100
Bucce disseccate all'aria . .	3,50	„	231,000
Vinacciuoli	2,40	„	158,400
Mosto rimasto nelle bucce .	8,20	„	541,200
Mosto estratto	83,55	„	5514,300
	100,00	kg.	6600,000

Il mosto rimasto nelle bucce, che si utilizza nell'industria della distillazione delle vinacce, è stato da noi calcolato assieme con quello che si estrae colla piggiatura e torchiatura dell'uva.

Nei vinacciuoli onde dare impulso ad una industria nuova, abbiamo pure dosato l'olio esistente, estraendolo con il solfuro di carbonio nell'apparecchio di Soxhlet.

1.° *Analisi del legno.*

In 100 parti troviamo:

Acqua perduta a 100°	41,5100
Sostanza organica bruciata	56,6143
Ceneri detratti carbone ed anidride carbonica .	1,8757
	100,0000

Azoto nei suoi diversi stati 0,413

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	18,8340
Anidride solforica (SO_3).	2,2552
Cloro (Cl)	0,6589
Anidride fosforica (P_2O_5)	8,6307
Ossido di potassio (K_2O)	18,4574
Ossido di sodio (Na_2O).	1,0200
Ossido di calcio (CaO)	39,1316
Ossido di magnesio (MgO).	5,5006
Ossido di ferro ed alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$) . .	4,5430
Sostanze non determinate e perdite	0,9686
	100,0000

2.° *Analisi dei graspi.*

In 100 parti troviamo:

Umidità e sostanze organiche bruciate . . .	93,7767
Ceneri dedotti il carbone e l'anidride carbonica	6,2233
	100,0000

Azoto nelle varie forme 0,987

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	14,0932
Anidride solforica (SO_3)	2,4152
Cloro (Cl)	2,0148
Anidride fosforica (P_2O_5)	9,8848
Ossido di calcio (CaO)	31,7575
Ossido di magnesio (MgO)	2,4152
Ossido di potassio (K_2O)	29,0115
Ossido di sodio (Na_2O)	4,3498
Sesquiossido di ferro ed alluminio ($Fe_2O_3.Al_2O_3$)	4,4202
Perdite e sostanze non determinate	0,6378
	100,0000

3.° *Analisi delle bucce disseccate a 100°.*

In cento parti abbiamo trovato in media:

Sostanze organiche bruciate	90,4601
Ceneri, detratte carbone ed CO_2.	9,5399
	100,0000

Azoto nelle sue varie forme 1,813

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	24,5712
Anidride solforica (SO_3)	1,8659
Cloro (Cl)	1,7656
Anidride fosforica (P_2O_5)	6,3956
Ossido di calcio (CaO)	18,4168
Ossido di magnesio (MgO)	3,9598
Ossido di potassio (K_2O)	36,1758
Ossido di sodio (Na_2O)	3,1352
Sesquiossido di ferro e alluminio ($Fe_2O_3.Al_2O_3$).	2,5525
Sostanze non determinate e perdite	1,1616
	100,0000

4.° *Analisi dei vinacciuoli.*

In 100 parti abbiamo trovato:

Acqua perduta a 100°	19,0233
Olio estratto con solfuro di carbonio	9,6087
Altre sostanze organiche bruciate	68,0684
Ceneri detratti il carbone e l'anidride carbonica	3,2996
	100,0000

Azoto nelle sue varie forme. 1,827

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	21,9724
Anidride solforica (SO_3).	1,5582
Cloro (Cl)	1,0934
Anidride fosforica (P_2O_5)	18,0842
Ossido di calcio (CaO)	33,6911
Ossido di magnesio (MgO).	3,4623
Ossido di potassio (K_2O)	15,4949
Ossido di sodio (Na_2O)	2,7942
Ossido di ferro e alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$) . .	0,8725
Sostanze non determinate e perdite	0,9768
	100,0000

5.° *Analisi del mosto.*

In 100 parti abbiamo trovato:

Acqua e materie estrattive organiche. . . .	99,5608
Ceneri detratti il carbone e l'anidride carbonica	0,4392
	100,0000

Azoto nei suoi vari stati 0,2359

Il mosto sia per la specie dell'uva dalla quale proviene, sia per-

la natura del terreno, sia per occasionali condizioni climatologiche, varia nel suo peso specifico da 1,1160 ad 1,0700, e nella quantità di glucosio da 32,29, a 17,50.

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	8,3471
Anidride solforica (SO_3).	3,2191
Cloro (Cl)	5,0765
Anidride fosforica (P_2O_5)	12,5043
Ossido di calcio (CaO)	10,5660
Ossido di magnesio (MgO).	3,7710
Ossido di potassio (K_2O)	47,5665
Ossido di sodio (Na_2O)	5,9135
Ossido di ferro ed alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$) . .	2,1435
Materie non determinate e perdite.	0,8925
	100,0000

Dai superiori risultati analitici si deduce che un ettaro di terreno coltivato a vigneto fornisce ai prodotti dell'annata:

Azoto del legno	gr.	9654,20
„ dei graspi	„	1540,44
„ delle bucce.	„	4188,03
„ dei vinacciuoli.	„	2893,97
„ del mosto	„	13008,24
Azoto totale	gr.	31284,88

Ceneri del legno.	gr.	43891,38
„ dei graspi.	„	9652,34
„ delle bucce	„	22037,17
„ dei vinacciuoli	„	5236,56
„ del mosto.	„	26595,75
		107413,20

Specificando la composizione delle ceneri in grammi abbiamo:

Nome della parte del vegetale	SiO_2	SO_3	Cl	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$Fe_2O_3 . Al_2O_3$	N. Totale	Olio estratto dal CS_2
Legno	8266,45	889,83	289,18	3788,10	17175,25	2414,26	8101,13	447,69	1993,97	9654,20	
Graspi. . . .	1360,26	233,11	194,47	953,07	3065,23	233,11	3668,86	419,84	330,11	1540,44	
Bucce	5414,75	411,19	389,08	1409,40	4058,51	872,62	7972,06	690,90	562,49	4188,03	
Vinacciuoli.	1150,60	81,58	57,25	946,88	1764,06	181,28	811,31	146,30	45,68	2893,97	15220,18
Mosto	2219,99	856,15	1350,14	3325,61	2810,13	1002,93	12650,78	1572,75	570,08	13008,24	
Totale	18412,05	2471,86	2280,12	10423,06	28873,18	4704,60	33204,14	3277,48	3505,33	31284,88	

In queste ricerche non abbiamo tenuto conto della materia nera (humus) necessaria nella vita vegetativa alla trasformazione e relativo assorbimento delle materie minerali, che la cultura intensiva consuma, e non restituisce; ma in questo caso può essere soltanto rifornita dallo stallatico, dalle immondizie o dai rovesci.

Qui termina il compito del chimico, rimane all'agronomo lo studiare e conoscere tra le varie combinazioni degli elementi fertilizzanti, quali sono le più adatte all'assorbimento delle piante.

Ci riserviamo proseguire gli studi sopra altri prodotti.

Palermo. Laboratorio privato di Chimica. Novembre 1900.

Azione del tetrossido d'azoto sulle benzilmonossime; nota di PONZIO GIACOMO.

(Giunta il 24 novembre 1900).

Mi sono già occupato, in due memorie pubblicate su questa Gazzetta [1], dell'azione del tetrossido d'azoto sugli isonitrosochetoni alifatici $R.CO.C(NOH).R'$ (monossime di α-dichetoni) ed ho dimostrato che risultano generalmente acildinitroidrocarburi $R.CO.C(N_2O_4).R'$ e, come prodotto di idrolisi di questi, anche dinitroidrocarburi $R'.CH(N_2O_4)$.

Ho ora esteso le mie ricerche agli isonitrosochetoni della serie aromatica ed a tale scopo ho scelto come punto di partenza i due isomeri isonitrosobenzilfenilchetoni $C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_5$ (α e γ benzilmonossima) nella previsione che, qualora anche non avessi potuto isolare il benzoilfenildinitrometano $C_6H_5.CO.C(N_2O_4).C_6H_5$, almeno avrei ottenuto, per successiva azione dell'acqua, il fenildinitrometano $C_6H_5.CH(N_2O_4)$, non ancora conosciuto e le cui proprietà sarebbero certo state interessanti a studiarsi [2].

(1) Gazz. Chim. Italiana **27**, I, 271 (1897) e **29**, I, 277 (1899).

(2) Il fenildinitrometano $C_6H_5.CH(N_2O_4)$ l'ho ora ottenuto (Aprile 1901) per azione del tetrossido d'azoto sull'isonitrosometilbenzilchetone $C_6H_5.C(NOH).CO.CH_3$ e forma splendidi aghi bianchi fusibili a 79°. — Mi riservo di descriverlo in una prossima nota.

I risultati delle mie esperienze hanno provato che tanto l'α-benzilmonossima (fusibile a 137°-38°) quanto la γ-benzilmonossima (fusibile a 113°-14°) si comportano assolutamente nello stesso modo, e che di più la reazione non è affatto paragonabile a quella degli isonitrosochetoni alifatici, poichè si formano: benzile $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, p-nitrobenzile $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4(NO_2)$ e piccole quantità di acidi benzoico $C_6H_5.CO_2H$ e p-nitrobenzoico $C_6H_4(NO_2).CO_2H$.

La formazione del p-nitrobenzile corrisponde in certo qual modo alla formazione del p-nitroderivato del dimetilfenilossipirrodiazolo $(CH_3)_2(C_2N_3O).C_6H_4(NO_2)$ che osservai nell'azione del tetrossido d'azoto sulla diacetilidrazossima [1] e non si può facilmente spiegare.

Gr. 10 di benzilmonossima si sciolsero in etere anidro e si trattarono con gr. 4,1 di tetrossido d'azoto esente di acido nitrico e disseccato per distillazione su anidride fosforica. Si osservò una colorazione bruna, poi verde e finalmente gialla, senza sviluppo di nessun gas e senza aumento sensibile di temperatura. Dopo due ore si aggiunse una discreta quantità di acqua e si scaldò a bagno maria onde eliminare l'etere. La massa gialla così ottenuta, fatta bollire con acqua, cedette a questa una piccola quantità di acido benzoico (separato mediante sublimazione) e di acido p-nitrobenzoico fusibile, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua, a 238°.

La parte insolubile, del peso di gr. 7 circa, consisteva di una miscela di benzile e di p-nitrobenzile, i quali si separarono per cristallizzazione frazionata dall'alcool, con che si ebbe il benzile (più solubile) in aghi gialli fusibili a 93°, e il p-nitrobenzile (meno solubile) in laminette gialle il cui punto di fusione non si potè elevare oltre 138°-39°, mentre Hausmann [2] dà 141°-42°.

Gr. 0,2054 di sostanza fornirono cc. 9,8 di azoto ($H_o = 734,5$, $t = 13°$) ossia gr. 0,011239.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_9NO_4$
Azoto	5,47	5,49

(1) Gazz. Chim. 28, I. 173 (1898).
(2) Berichte 23, I, 582 (1890).

Per conferma ne ho fatto la diossima corrispondonte la quale si fuse con decomposizione a 226^0, precisamente come la diossima del p-nitrobenzile, descritta dallo stesso autore (loc. cit.).

Gr. 0,1852 di sostanza fornirono cc. 23,3 di azoto ($H_o = 733,2$, $t = 11^0$), ossia gr. 0,026912.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_4$
Azoto	14,53	14,73

La separazione del benzile dal p-nitrobenzile si può pure fare polverizzando bene la massa e trattandola ripetutamente a freddo con acido acetico glaciale, dove si discioglie solo il benzile. Aggiungendo poi alla soluzione acetica della fenilidrazina e scaldando per qualche tempo a bagno maria il tutto si rapprende in una massa di aghi gialli, costituita da benzilosazone, fusibile a 225^0.

Gr. 0,3418 di sostanza fornirono cc. 41,8 di azoto ($H_o = 733,5$, $t = 13^0$), ossia gr. 0,047943.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$
Azoto	14,02	14,35

Il p-nitrobenzile che rimane indisciolto pesa gr. 1,5 e si può facilmente purificare per cristallizzazione dall'alcool.

Torino. Istituto chimico della R. Università. Novembre 1900.

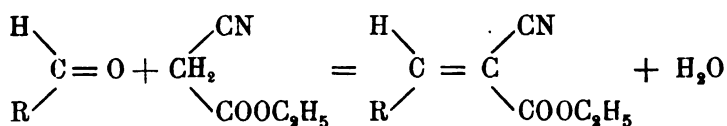
Studio sopra prodotti di condensazione dell'etere cianacetico con aldeidi;

nota di CORRADO BERTINI.

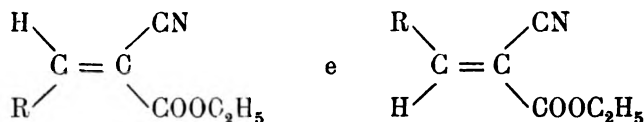
(Giunta il 22 dicembre 1900).

Per primo Carrick [1] facendo agire l'aldeide benzoica sul cianacetato di etile in presenza di piccole quantità di etilato sodico, ottenne come prodotto di condensazione l'etere etilico dell'acido α-cianocinnamico. In una seconda memoria [2] il medesimo dava le proprietà di questo prodotto e di alcuni suoi derivati, e più tardi Fiquet [3], riscaldando ad alta temperatura aldeidi con acido cianacetico, otteneva, per analoga condensazione, degli acidi che col semplice riscaldamento sopra il loro punto di fusione, perdevano il carbossile ed arrivava ad ottenere con tale procedimento nitrili di acidi aromatici non saturi. Dopo questi Bechert [4] studiò le condensazioni fra aldeidi e cianuri ed Heuck [5] con furfurolo e con benzaldeide sulla cianacetammide in presenza di etilato sodico, preparava le ammidi degli acidi α-ciano-β-furilidenacrilico ed α-cianocinnamico.

La condensazione fra aldeidi ed estere cianacetico di Carrick avviene secondo l'equazione seguente:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup CN \\ & C = O + CH_2 & \\ R \diagup & & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} H \diagdown & & \diagup CN \\ & C = C & \\ R \diagup & & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \quad + H_2O$$

Se si considera la formula strutturale del prodotto ottenuto si vede come questo potrebbe avere la possibilità di esistere nelle due forme stereoisomere:

(1) Journal für Pr. Ch. t. XLII, p. 159.
(2) „ „ „ „ t. XV, p. 500.
(3) Annales de Ch. e de Ph., t. XXIX (VI), p. 433.
(4) Journal für Pr. Ch., t. L, 1-28.
(5) Berichte 28, p. 2251.

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup CN \\ & C = C & \\ R \diagup & & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} R \diagdown & & \diagup CN \\ & C = C & \\ H \diagup & & \diagdown COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Fra i tanti che studiarono questo genere di isomeria nell'acido cinnamico rammento solamente Liebermann (1) che per primo riuscì a preparare l'acido allocinnamico, e fra coloro che ne studiarono i derivati, M. Bakunin (2) che ottenne gli acidi fenil-orto,-meta e paranitrocinnamici ciascuno in due forme stereoisomere.

Sostituendo come agente condensante la piperidina all'etilato sodico, io ho ottenuto con aldeide benzoica ed estere cianacetico (I), una forma liquida dell'estere α-cianocinnamico, che ho creduto di poter considerare come la forma stereoisomera dell'etere corrispondente preparato da Carrick. Con aldeide acetica invece (II), si ottengono con piperidina e con etilato sodico due sostanze liquide ma differenti fra loro. Con alcune altre aldeidi invece (III) il prodotto di condensazione con estere cianacetico presenta solamente una differenza di colorazione secondo che la sintesi viene prodotta da piperidina od etilato sodico; con altre aldeidi infine (IV), non ho potuto osservare nei composti ottenuti nessuna differenza sensibile.

I.

Forma solida dal p. f. 51° dell'est. α-cianocinnamico.

(Etilato Sodico)

Oltre che con i metodi, o di Carrick (3), mescolando pesi molecolari di aldeide benzoica e di estere cianacetico in presenza di piccole quantità di sodio in soluzione alcoolica, o di Fiquet (4) per diretta eterificazione con acido cloridrico gassoso, dell'acido α-cia-

(1) Berichte 26, p. 1571.
(2) Gazz. Ch. It. 25, 187.
(3) Loco citato.
(4) " "

nocinnamico in soluzione alcoolica, questo estere si può preparare anche riscaldando pesi molecolari di Benzalanilina e di estere cianacetico a bagno-maria per circa venti minuti. Si forma allora un olio, che rapidamente solidifica e che non è altro che l'estere α-cianocinnamico grezzo di Carrick. Si lava, e si cristallizza dall'alcool da cui vien fuori in splendidi cristalli tabulari incolori. La soluzione alcoolica, presenta molto bene il fenomeno della soprassaturazione. Fonde a 51°, distilla verso 350°, decomponendosi solamente in parte. All'analisi, la sostanza in tal modo ottenuta, per gr. 0,3478 di sost. diede gr. 0,9134 di CO_2 e gr. 0,1786 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N$
C %	71,62	71,64
H „	5,70	5,47

Forma liquida dell' est. α-cianocinnamico.

(piperidina)

Se invece del procedimento sopra descritto, o di quello di Fiquet con etilato sodico, si usa la piperidina come agente condensante, il resultato è di gran lunga differente.

In un miscuglio equimolecolare di aldeide benzoica e di estere cianacetico si aggiungono poche gocce di piperidina, avendo cura di tenere ben raffreddato il recipiente: si ha subito una leggiera colorazione giallastra, discreto sviluppo di calore e, dopo breve tempo, il liquido si intorbida per l' acqua che lentamente si separa e dopo 24 ore la reazione è perfettamente compiuta.

La sostanza formata si presenta come un olio leggermente giallastro, insolubile in acqua, pochissimo solubile in alcool acquoso, con cui si lava ripetutamente per asportare più che sia possibile l'eccesso di sostanza non entrata in reazione. L'olio separato dall'alcool diluito, si filtra e si mette nel vuoto. L'olio conserva sempre leggero odore di mandorle amare, comune ai due componenti. Mantenendolo nel vuoto per alcuni giorni, si depositano lentamente in seno al liquido dei grossi cristalli incolori, che, separati e lavati, facilmente per il loro punto di fusione 51° si riconoscono per estere α-cianocinnamico sodico. Ricristallizzati dall' alcool ed analizzati.

gr. 0,444 di sostanza diedero gr. 1,1662 di CO_2 e gr. 2312 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{11}O_2N$
C %	71,67	71,64
H „	5,79	5,47

L' olio che rimane indietro dopo aver separato i cristalli della forma solida, per quanto a lungo si tenga nel vuoto non deposita più niente e, chiuso in boccetta smerigliata, osservato dopo circa un anno continua a mantenersi costantemente liquido. All'analisi

gr. 0, 4446 di sost. diedero gr. 1, 1700 di CO_2 e gr. 0, 2366 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{11}O_2N$
C %	71,77	71,64
H „	5,91	5,47

Questo estere bollito a lungo nell'alcool, anche in soluzione sufficientemente concentrata, non si trasforma, e a freddo rimane disciolto perchè è solubile in tutte le proporzioni nell'alcool a 95°, per aggiunta di acqua precipita immutato nella sua forma liquida. Sciolto in benzolo si comporta analogamente a caldo, e ritorna fuori per aggiunta di etere di petrolio, immutato.

Distillato tanto alla pressione ordinaria, che a pressione ridotta, si decompone in massima parte: quello che rimane nel palloncino interrompendo la distillazione, solidifica cristallizzando in una massa e si trasforma nell' estere solido. La porzione distillata però rimane liquida, ma manda forte odore di aldeide benzoica. Lasciata a sè per diverso tempo all'azione dell'ossigeno dell' aria, si ossida in massima parte, dando acido benzoico, facilmente riconoscibile perchè solubile in soluzione di carbonato sodico, da cui riprecipita per aggiunta di acido cloridrico, e per il suo punto di fusione a 120°.

Sia all'estere liquido direttamente, sia all'estere medesimo sciolto in alcool, aggiungendo piccolissime tracce di soluzione alcoolica di sodio, *si trasforma totalmente* dopo un certo tempo (in 12 ore

circa), nella forma solida fondente a 51°. L'analisi del composto in tal maniera ottenuto conferma questa trasformazione:

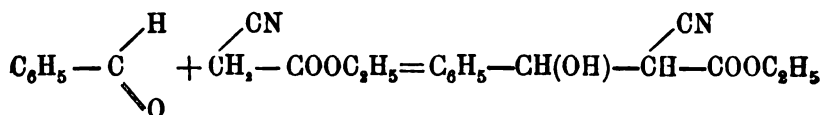
gr. 0,7600 di sostanza diedero gr. 1,9816 di CO_2 e gr. 0,386 di H_2O.

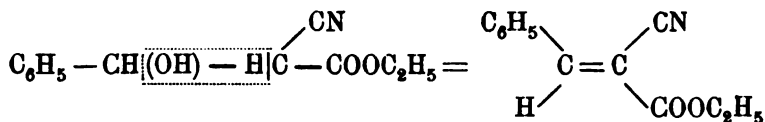
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N$
C %	71,11	71,64
H „	5,67	5,47

La medesima trasformazione della forma liquida, nella solida fondente a 51°, analogamente che con etilato sodico, si ottiene anche con idrato e carbonato di sodio pure in soluzione diluitissima; per cui non si possono adoperare queste due basi per estrarre dall'estere liquido il possibile eccesso di aldeide benzoica, ossidata ad acido benzoico.

Per l'eccesso di aldeide bensì, possiamo fare uso di bisolfito alcalino che non ha nessuna azione su questo estere.

La reazione fra aldeide benzoica ed estere cianacetico con tracce di piperidina, va assai lentamente; per cui nel primo momento, quando si ha sviluppo di calore ed ingiallimento del liquido non è improbabile che si abbia una *condensazione aldolica*, come indica l'equazione:

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}\diagup CN\\ \\ \end{matrix}\!-COOC_2H_5 = C_6H_5-CH(OH)-CH\begin{matrix}\diagup CN\\ \\ \end{matrix}\!-COOC_2H_5$$

e che in seguito questo composto elimini alla sua volta acqua, poichè solamente in capo a 20 o 24 ore la reazione è completa,

$$C_6H_5-CH\boxed{(OH)-H}C\begin{matrix}\diagup CN\\ \\ \end{matrix}\!-COOC_2H_5 = \begin{matrix}C_6H_5\diagdown\\ H\diagup\end{matrix}C=C\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

dando così origine all'estere α-cianocinnamico.

Ho potuto controllare il completo andamento della reazione misurando l'acqua che da questa si sviluppa.

A tale scopo mi sono servito di un palloncino *(volumenometro)* a collo lungo e stretto e diviso in 250 mm.: ho fatto in questo reagire gr. 21,2 di aldeide benzoica con gr. 22,6 di estere cianacetico e tracce di piperidina: in tal modo secondo la teoria dovevo ottenere gr. 3,6 di acqua, corrispondenti per prova antecedente fatta ad una altezza di mm. 187 nel collo del palloncino. Dopo tre giorni, quando ebbi la sicurezza che la reazione era terminata, aggiunsi del cloroformio precedentemente saturato con acqua; in esso si sciolse l'estere formato, ed in tal modo potei portare l'acqua di reazione nel collo graduato del palloncino. Così potei osservare che l'acqua ottenuta occupava un'altezza di mm. 149, che mi rappresentavano circa i $^4/_5$ della quantità calcolata: in altri termini invece di cm.^{3} 3,60 ne ottenni cm.^{3} 2,86. Considerando le cause d'errore dovute ad un tale metodo certo non troppo rigorosamente esatto, tanto più che nel corpo del palloncino si osservavano ancora piccole gocce di acqua che non volevano salire nel collo di esso, mi sembrò il resultato fosse sufficiente per dimostrare che la reazione era completamente avvenuta secondo la equazione già detta.

Pesi molecolari delle due forme dell' estere α-cianocinnamico.

Poteva sorgere anche il dubbio che invece di stereoisomeria si trattasse di un caso di polimeria.

Però le due forme hanno dimostrato possedere il medesimo peso molecolare, determinato in benzolo col metodo ebullioscopico Landsberger [1].

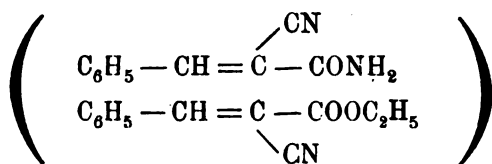
Est. α-cianocinnamico forma p. f. 51°	Est. α-cianocinnamico forma liquida I	II
Sost. gr. 0,787	Sost. gr. 1,701	Sost. gr. 1,701
Solvente gr. 11,263	Solvente gr. 14,699	Solvente gr. 33,329
$\Delta = 0^\circ,88$	$\Delta = 1^\circ,63$	$\Delta = 0^\circ,68$
trovato P.M = 211	trovato P.M = 192	trovato P.M = 214

calcolato P.M = 201

[1] Berichte XXXI, pag. 458.

Azione dell'ammoniaca in soluzione alcoolica a freddo sopra le due forme dell'estere α-cianocinnamico.

Tanto Carrick, quanto Fiquet, sono concordi nel descrivere un composto che l' est. α-cianocinnamico fondente a 51° dà con ammoniaca: discordano nel suo punto di fusione, 168° per il primo, 187° per il secondo, ma ambedue ne trovano la medesima composizione centesimale, il medesimo peso molecolare e gli attribuiscono la formula

$$\left(\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\;\; \diagup CN \\ C_6H_5 - CH = C - CONH_2 \\ C_6H_5 - CH = C - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\;\; \diagdown CN \end{array}\right)$$

Io dal mio canto ho ripetuto l'esperienza, macinando in un mortaio dell' estere α-cianocinnamico dal p. f. 51°, con ammoniaca in soluzione alcoolica, ed ho ottenuto una sostanza cristallina che ripetutamente purificata dall'alcool aveva come quella di Carrick il p. f. 168°.

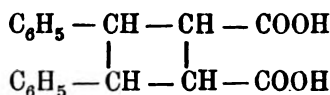
Analogamente trattando l'altra forma liquida dell' estere α-cianocinnamico con ammoniaca alcoolica, si ha prima una soluzione completa, ma aggiungendo, dopo un certo tempo, acqua alla soluzione, ne precipita abbondantemente una sostanza bianca, che ricristallizzata dall'alcool, si presenta in tutto identica a quella ottenuta analogamente dall'estere solido e ne possiede il medesimo punto di fusione 168°. All'analisi:

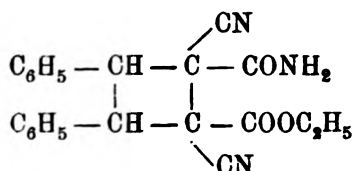
gr. 0,3896 di sostanza diedero gr. 1,0108 di CO_2 e gr. 0,1952 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{19}O_3N_3$
C %	70,75	70,77
H "	5,56	5,09

Considerando che esistono acidi trussilici [1] della formula

[1] Liebermann, Berichte 21 — 2346; 22 — 127 e 2246.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 - CH - CH - COOH \\
\qquad\quad\ | \qquad\ | \\
C_6H_5 - CH - CH - COOH
\end{array}
$$

mi sembrerebbe più corretto attribuire a questo composto con ammoniaca, invece della formula di Carrick e di Fiquet, la seguente

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\quad /CN \\
C_6H_5 - CH - C - CONH_2 \\
\qquad\quad\ | \qquad\ | \\
C_6H_5 - CH - C - COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad \backslash CN
\end{array}
$$

e si potrebbe considerare il composto sopradescritto come un monoestere, monoammide di un acido bicianotrussilico. Mi sono proposto di studiare questo composto, per vedere se fosse possibile, saponificandolo, di condurlo ad una delle varie forme di acidi trussilici.

L'identico comportamento delle due forme dell' estere α-cianocinnamico con ammoniaca mi sembra sia altro criterio sufficiente ad avvalorare tutto quanto avanti spingeva a far credere di trattarsi di un caso di stereoisomeria.

L'ammoniaca infatti molto probabilmente come l'etilato, l'idrato e il carbonato sodico, trasforma prima la forma labile liquida nella forma solida dell'estere, per dare poi il medesimo prodotto sopra descritto.

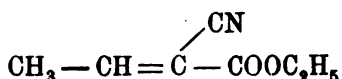
II.

Est. α-cianocrotonico.

(*Etilato sodico*)

Quando si mescolano quantità equimolecolari di aldeide acetica e di estere cianacetico e si aggiungono piccole quantità di sodio in soluzione alcoolica, si ha una reazione abbastanza energica con sviluppo di calore e separazione di acqua. Si ottiene così un olio

leggermente giallognolo, abbastanza fluido, che si purifica in parte con ripetuti lavaggi di alcool diluito. La sostanza ottenuta non può essere che l'estere α-cianocrotonico ($C_7H_9O_2N$)

$$CH_3 - CH = C(CN) - COOC_2H_5$$

Fiquet [1] preparò l'acido corrispondente riscaldando aldeide acetica con acido cianacetico.

Est. α-cianocrotonico.

(Piperidina)

Quando si sostituisce al sodio alcoolico, la piperidina, si ha una reazione assai più violenta: la sostanza che si ottiene è uno sciroppo densissimo, vischioso, poco scorrevole. Presenta inoltre (a differenza del precedente) il fenomeno della fluorescenza rosso-verde nello stesso grado di una soluzione diluita di fluoresceina.

Potrebbe essere molto probabilmente l'estere α-cianoisocrotonico.

Ulteriori studi su queste due forme dell' estere mi riservo fare in seguito.

III.

Est. α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico.

(Etilato sodico)

Pesi equimolecolari di aldeide 1-3 nitrobenzoica e di estere cianacetico, trattati con sodio in soluzione alcoolica, si combinano rapidamente, solidificandosi in una massa. La sostanza cristallizza dall' alcool e dal benzolo e possiede il p. f. 135°. È costituita da cristalli bianchi, aghiformi, che all'analisi per:

[1] Bull. Soc. Ch. de Paris (3), 7, 768.

gr. 0,3108 di sostanza diedero gr. 0,6722 di CO_2 e gr. 0,122 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_4N_2$
C %	58,98	58,53
H „	4,36	4,07

Questo estere si lascia facilmente saponificare con etilato sodico a caldo in soluzione alcoolica, quando questo non si aggiunga in eccesso per la reazione, altrimenti con eccesso di alcali si ha una completa decomposizione. L'acido libero ottenuto per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione acquosa del sale sodico, cristallizzato dall'alcole o dall'acetone diluitissimi, si presenta in lunghi e fini aghi bianchi, fondenti a 173°-175°. Fiquet, per il medesimo acido invece dà il p. f. 214-216. All'analisi:

gr. 0,2304 di sostanza diedero gr. 0,4700 di CO_2 e gr. 0,0688 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_6O_4N_2$
C %	55,63	55,04
H „	3,31	2,75

Dal sale sodico per doppia decomposizione se ne prepara con facilità i sali metallici di

Cu — color verde chiaro.
Ba — „ bianco.
Ag — „ „ che alla luce si colora in rosso-mattone.
Zn — „ „
Co — „ rosa.
Ni — „ verde chiarissimo.

L'acido a freddo con ammoniaca in soluzione alcoolica dà il sale di ammonio corrispondente, in piccolissimi cristalli bianchi. All'analisi:

gr. 0,3814 di sostanza diedero gr. 0,7186 di CO_2 e gr. 0,144 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_6H_4(NO_2)-CH=C(CN).COONH_4$
C %	51,62	51,06
H „	4,19	3,82

L'etere α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico con ammoniaca alcoolica a caldo dà un composto microcristallino bianco, pesante, insolubile nei solventi ordinari. Grezzo fonde a 208°. Purificato con difficoltà dall' alcool amilico, torna a fondere a 135°, e si ritrasforma nell'estere primitivo. Infatti il prodotto così ottenuto all'analisi per:

gr. 0,4264 di sostanza diede gr. 0,916 di CO_2 e gr. 0,172 di H_2O.

gr. 0,435 di sostanza diede cm^3 39,2 di N, misurato alla temperatura di 18° e alla pressione atmosferica 772 mm.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2$
C %	58,58	58,53
H „	4,48	4,07
N „	10,60	11,34

Est. α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico.

(Piperidina)

Sostituendo la piperidina all' etilato sodico si ha una reazione più energica con forte sviluppo di calore. La sostanza che si ottiene ha un colore giallo che conserva anche ripetutamente cristallizzata dal benzolo e dall' alcool. Possiede però il medesimo p. f. 135°. All'analisi:

I. gr. 0,4404 di sostanza diedero gr. 0,9486 di CO_2 e gr. 0,170 di H_2O.

II. gr. 0,3804 di sostanza diedero gr. 0,8822 di CO_2 e gr. 0,1482 di H_2O.

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2$
C %	58,74	58,94	58,53
H „	4,29	4,32	4,07

Differisce solamente dal precedente estere, per la sua colorazione gialla, che conserva anche dopo lunga ebollizione nell' alcool con piccole quantità di etilato sodico.

In tal modo si può anche, come l'etere precedente, facilmente saponificare, quando l'etilato non sia aggiunto in eccesso del calcolato.

L'acido che si ottiene per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione acquosa del sale sodico, differisce da quello sopradescritto, solamente per una leggera colorazione gialla, ma ne possiede il medesimo punto di fusione 173°-175°. All'analisi:

gr. 0,2216 di sostanza diedero gr. 0,4480 di CO_2 e gr. 0,0624 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_6O_4N_2$
C %	55,13	55,04
H „	3,63	2,75

I sali metallici sono perfettamente identici a quelli della forma precedente.

L'acido α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico con ammoniaca alcoolica dà il sale di ammonio, di colore leggermente giallastro e che all'analisi per:

gr. 0,3414 di sostanza diede gr. 0,6446 di CO_2 e gr. 0,126 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_6H_4(NO_2) - CH = C(CN) . COONH_4$
C %	51,49	51,06
H „	4,10	3,82

L'estere α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico ottenuto con piperidina si comporta con ammoniaca alcoolica a caldo, analogamente a quello ottenuto con etilato sodico. Forma una sostanza pesante, microcristallina giallastra, insolubile nei solventi ordinari, fusibile grezza a 193°, e che ricristallizzata dall' alcol amilico fonde a 135°. Si ritrasforma adunque nell'estere primitivo, infatti all'analisi:

gr. 0,2938 di sostanza diedero gr. 0,6324 di CO_2 e gr. 0,1234 di H_2O.

gr. 0,484 di sostanza diedero cm^3 44,8 di N, misurati a 19^0 di temperatura e 760 mm. di pressione atmosferica.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2$
C $^0/_0$	58,70	58,53
H „	4,66	4,07
N „	10,68	11,34

Pesi molecolari dell'est. α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico.

(In benzolo col met. ebull.)

forma di color bianco (etil. sodico)	forma di color giallo (piperidina)
sostanza = gr. 0,976	sostanza = gr. 0,852
solvente = gr. 13,034	solvente = gr. 11,318
$\Delta = 0^0,78$	$\Delta = 0^0,77$
trovato P.M = 261	trovato P.M = 260

calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2 = 246$

Ho determinato anche la solubilità nel medesimo alcool a 95 delle due forme di questo estere, ma non ho trovato sensibili differenze.

Anche alle osservazioni cristallografiche, i cristalli delle due forme gialla e bianca, hanno dato il medesimo punto di estinzione e dimostrarono avere il medesimo aspetto cristallino.

Est. α-ciano-β-furilidenacrilico.

(Etilato sodico)

La preparazione di questo estere con etilato sodico è descritta da Heuck [1]. Questo estere in tal modo preparato, secondo il detto esperimentatore, è di difficile purificazione, e rimane sempre giallognolo, mentre sostituendo l'anidride acetica come agente disidratante, si ottiene poi dall'alcool, cristallizzato in aghi bianchi.

[1] Berichte, 27, 2625.

Quello da me ottenuto con etilato sodico, ricristallizzato moltissime volte dall'alcool e dall'etere di petrolio 70-80^0, rimase sempre giallognolo, e fondeva come quello di Heuck a 94^0.

Est. α-ciano-β-furilidenacrilico.

(*Piperidina*)

Quando si usa piperidina, invece di etilato, la reazione, nel miscuglio di furfurol e di estere cianacetico, avviene più energica.

L'estere ottenuto invece di giallo, è rosso e tale si mantiene, anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dalla ligroina 70^0-80^0. Il punto di fusione è 94^0. All'analisi:

I. gr. 0,3676 di sostanza diedero gr. 0,8490 di CO_2 e gr. 0,165 di H_2O.

II. gr. 0,2676 di sostanza diedero gr. 0,6180 di CO_2 e gr. 0,1226 di H_2O.

	trovato		calcolato per $C_{10}H_9O_3N$
	I.	II.	
C %	62,98	62,98	62,82
H „	4,98	5,09	4,71

Pesi molecolari dell'est. α-ciano-β-furilidenacrilico.

(*In benzolo col met. ebull.*)

forma gialla (etil. sodico)	forma giallo-rossastra (piperidina)
sostanza = 1,139	sostanza = 0,890
solvente = 13,731	solvente = 12,302
Δ = 1,12	Δ = 1,02
trovato P.M = 197	trovato P.M = 190

P.M calcolato per $C_{10}H_9O_3N$ = 191

Alle osservazioni cristallografiche le due forme si sono dimostrate identiche.

Questa differenza di colore sulle forme degli esteri α-ciano-β-(3)-nitrofenilacrilico e α-ciano-β-furilidenacrilico, certamente non può essere dipendente da una diversa distribuzione degli atomi e dei gruppi nella molecola e non può attribuirsi perciò a stereoisomeria; ma non credo nemmeno che sia da tributarsi a impurità dei prodotti, perchè furono più e più volte purificati da varî solventi, senza che per questo potessero divenire identici.

IV.

Negli esempi seguenti, sostituendo la piperidina all' etilato sodico, non si ottiene prodotti di condensazione che presentino sensibili differenze.

Est. metileneteredіossifenil-α-cianoacrilico, p. f. 105° identico a quello di Bechert.

Est. α-ciano-β-(4)nitrofenilacrilico, p. f. 169° perfettamente uguale a quello ottenuto da Fiquet.

Est. α-ciano-β-(4)ossimetilfenilacrilico, p. f. 85° identico a quello di Bechert.

Est. α-ciano-cinnamenilacrilico, p. 118° identico a quello di Fiquet.

Estere metilico dell' ac. α-cianocinnamico, p. f. 80°. Con aldeide benzoica e cianacetato metilico (pip. o etil. Na) risultò identico a quello di Fiquet.

L'estere α-cianocinnamico ed i suoi omologhi si combinano con est. acetacetico ed acetilacetone, in presenza di piperidina e di etilato sodico; ma di questi studi mi riserbo di parlarne in una futura memoria.

Pisa. Lab. di Chim. Farmaceutica della R. Univ. 15 Dicembre 1900.

Sopra la costituzione degli alcaloidi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici;

Risposta al Signor K. Brunner

di G. PLANCHER.

Il Signor K. Brunner, in una nota inserita nell'ultimo numero di questo periodico (1), tenta di dimostrare che egli è stato il primo a sostenere la nuova formola della base di E. Fischer (2); il tentativo però non può dirsi riuscito, perchè sta il fatto che io avevo già, tre mesi prima di lui, risolta la quistione principale.

Le cose andarono così:

Occupato, da due anni, nel ricercare la costituzione degli alcaloidi che si formano dagli indoli colla metilazione, avevo acquistata la convinzione, che le dette basi non erano chinoline, come E. Fischer e gli altri che si erano occupati di questo argomento, avevano ritenuto; ma invece basi indoliche; e cercai di ottenere con un processo sintetico che notoriamente conducesse a corpi indolici una base $C_{11}H_{13}N$ di cui conoscevo le relazioni colla base di Fischer e dalla quale sapevo di poter ottenere quest'ultima per metilazione (3).

La sintesi riuscì e così pure la metilazione, e furono pubblicate nella "Chemiker Zeitung„ il 19 Gennaio 1898. (4) K. Brunner, quantunque lavorasse in un campo assai vicino, nulla aveva fino allora pubblicato sulle basi in questione.

Quella sintesi fu il fatto decisivo ed io senza ripetermi rimando il lettore a quanto ho esposto succintamente nella Chemiker Zeitung ed altrove in modo più dettagliato (5).

(1) Gazz. chim. ital. XXXI, 1, 181.

(2) E. Fischer e Steche, Ann. d. Chem. 242, 353.

(3) Cöthener Chemiker Zeitung 1898, pag. 37 — vedi anche Berl. Ber. XXXI, 1488, 95. Rend. della R. Acc. dei Lincei, serie V, vol. VII, 275-282 e 316-324. Gazz. ch. it., XXVIII, I, 402; II, 30 e 418 e seguenti. — Ibidem XXX, II, 556.

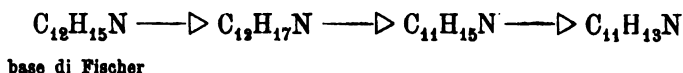
(4) Cöthener Chemiker Zeitung 1898, p. 37.

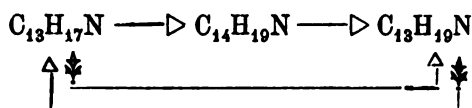
(5) Berl. Ber. — Rendiconti dei Lincei — Gazz. chim. ital., luoghi citati. Plancher e Bettinelli, Rendiconti dei Lincei, serie V, vol. VII, 1° sem., 367.

Tuttavia è utile per maggiore chiarezza rilevare quanto segue:

Condensando il fenilidrazone del metilisopropilchetone ottenni la base $C_{11}H_{13}N$, (trimetilindolenina) e da essa per metilazione la base di E. Fischer, dopo aver dimostrato che essa stava in uno stretto rapporto colla predetta base perchè aveva già operato questo passaggio (1).

$$C_{12}H_{15}N \longrightarrow C_{12}H_{17}N \longrightarrow C_{11}H_{15}N \longrightarrow C_{11}H_{13}N$$

base di Fischer

e gli analoghi nella serie delle basi etilate (1).

$$C_{13}H_{17}N \longrightarrow C_{14}H_{19}N \longrightarrow C_{13}H_{19}N$$

tutti o noti precedentemente o annunziati da me nella nota in cui esposi la sintesi.

Nessuno vorrà credere che io non avessi la convinzione che la base $C_{11}H_{13}N$ fosse un corpo indolico, perchè, altrimenti, non sarei ricorso alla condensazione di un fenilidrazone chetonico, nè l'avrei chiamata indolenica!

Con questo la quistione essenziale della struttura di tutti gli alcaloidi provenienti dall'indolo per alchilazione, dei quali la base di Fischer è soltanto un esempio era risolto; ed il Brunner nulla aggiunse, perchè il 16 Marzo 1898 non seppe fare di meglio che ripetere la mia stessa sintesi, colla inconcludente variante di aver impiegato, per arrivare direttamente alla base di Fischer, il metilfenilidrazone del metilisopropilchetone, mentre io avevo impiegato il fenilidrazone e poscia avevo metilato.

Ora sembra a me assai strano, che si pretenda di aver fatto cosa nuova, non solo, ma di aver per primo risoluto un problema di chimica organica, ripetendo una reazione già nota, coll' unica variante di impiegare in luogo della fenilidrazina il suo derivato metilico.

Può essere che il Brunner abbia avuto in mente di eseguire la

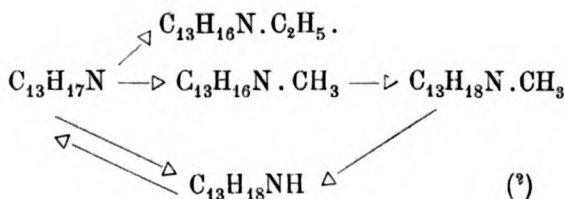
(1) Cöthener Chen. Zeitung 1898, pag. 37.

detta sintesi prima di avere letta la mia pubblicazione della Chemiker Zeitung, ma certamente l'apparenza stà contro di lui, e senza esser maligni vien fatto di supporre il contrario.

Del resto il Signor Brunner stesso riconosce che la questione era già risolta prima del suo intervento, perchè nella nota che seguì la mia prima pubblicazione della Chemiker Zeitung, scrive: " Weniger sicher scheint mir dies durch die von Plancher ausgeführte Synthese der Fischer'schen Base erwiesen zu sein, denn Plancher erhielt diese Verbindung erst durch Einwirkung von Iodmethyl unter Druck aus einen nach meinen Verfahren aus dem Methylisopropylphenylhydrazon gevonnenen Indolderivat " ([1]).

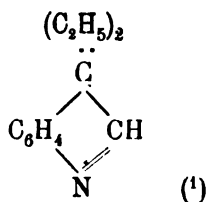
Da ciò risulta che Brunner stesso riteneva allora che io avessi già provata la cosa, ma che soltanto la mia dimostrazione fosse meno sicura (sicher) della sua. Dopo tale dichiarazione è assai strana la rivendicazione che ora vuol fare contro di me.

In quanto alla obbiezione che fa per la metilazione io ho dimostrato che essa non ha valore alcuno; prima di tutto perchè è una reazione di cui conoscevo bene gli effetti in quanto che avevo già trasformata allo stesso modo la base etilata $C_{13}H_{13}N$, in derivati perfettamente analoghi alla base di Fischer e da uno di questi avevo riottenuta la base primitiva.

([2])

ed avevo escluso che ciò facendo avvenisse l' allargamento del nucleo.

Era poi evidente, almeno per me, che se l'indolenina

([1]) Berl. Ber., 31, 614.

([2]) Ciamician e Plancher, Gazz. chim. it. XXVII, 1, 401-403. — G. Plancher, Cöthener Zeitung, loco citato. Gazz. chim. it. XXVIII, II, 337; I, 409.

dava per metilazione il dietilmetilindolinolo, la sua omologa $C_{11}H_{13}N$ da me preparata doveva fare in via transitoria altrettanto, per eliminare poscia una molecola d'acqua.

Il riserbo che mi sono imposto nella nota della Chemiker Zeitung, era ispirato prima di tutto dalla grande considerazione che ho degli autori che si erano occupati di questa questione prima di me, credendomi già abbastanza protetto da eventuali collisioni in quantocchè la noticina conteneva già tutti i fatti che mi servivano a sostenere la formola [2].

Nella nota che fu stampata nei " Berichte „ [3] ho dichiarato di non ritenere la questione completamente decisa, perche il mio studio oltrechè la base di Fischer comprendeva tutte le basi di analoga provenienza, e conoscevo dei fatti, alcuni allora già pubblicati altri non ancora, che a Brunner potevano essere ignoti, i quali non si spiegavano bene ancora, colla nuova formola. Queste difficoltà non le ha rimosse Brunner, rimasero anche dopo la sua memoria e le ho tolte io in seguito [4]. Le esperienze che ho ese-

(1) Cöthener Chemiker Zeitung, loco citato. Gazz. chim. it. XXVIII, II, 337-340 e II, 424.

(2) Per debito di coscienza alla rivendicazione del dott. Plancher devo fare la seguente dichiarazione:

Sul principio del 1898 mentre io per gravi ragioni di salute mi trovava fuori di Bologna, il Plancher mi mandò un suo lavoro manoscritto in cui esponeva oltre ai fatti qui accennati anche le conclusioni a cui quei fatti direttamente conducevano, e però anche la nuova formola della cosidetta, base di Fischer. Dovendo allora evitare ogni occupazione e però non potendo esaminare le nuove conclusioni a cui il Plancher era arrivato, gli risposi che non credevo urgente la pubblicazione della Memoria, tanto più che a me sembrava essere questo un argomento di cui non era a temersi che altri avessero occasione di occuparsi.

Fu così che il dott. Plancher si limitò a fare una breve comunicazione nella Chemiker Zeitung. Intanto venne inaspettata la Memoria di K. Brunner nei " Berichte „ ed il Plancher dovette affrettarsi a pubblicare dettagliatamente quello che già da molto tempo aveva trovato e che in sunto si trova nella breve nota della Chemiker Zeitung.

G. Ciamician

(3) Berl. Ber. XXXI, 1488.

(4) „ „ „ 1493-95, Rendiconti dei Lincei, serie V, vol. IX, 1° sem., 115 e seguenti.

guite subito dopo quelle inserite nella Chemiker Zeitung (1) non miravano affatto a risolvere de' miei dubbi personali, ma bensì a ribattere tutte le obbiezioni che potessero da altri venire.

Resta quindi provato che io ho trovato per primo un fatto che dimostra che la base di Fischer non è un derivato della chinolina, ma bensì dell'indolina. Ciò anche a parere di Brunner (2) è l'essenziale della questione; epperò ogni ulteriore discussione in proposito diventa oziosa.

Bologna — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

(1) Berl. Ber. XXXI, 1492.
(2) Gazz. Chim. it. XXXI, 1, 182.

MEMORIE GIUNTE PER LA PUBBLICAZIONE

	Data d'arrivo
Schiavon G. — Sulla costituzione dei derivati dell'acido citrico	28 marzo 1901
Piccinini e Cortese — Costituzione della granatoninossima e della metilgranatonina	1 aprile »
Mazzara G. — Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatetico	3 » »
Carnielli G. — Sui processi di determinazione quantitativa dell'acido borico	11 » »
Schiff U. — Metilenmalonamide e metilenbiureto. .	16 » »
Ulpiani C. — Attività ottica della lecitina . . .	18 » »
Pellizzari e Massa — Sintesi dei derivati del triazolo 1.3.4.	2 maggio »
Pellizzari e Alciatone — Derivati trisostituiti del triazolo 1.3.4.	2 » »

Prezzo di ogni fascicolo separato L. 4.

Anno XXXI, 1901 (Parte I) Fascicolo IV.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

INDICE

Avvertenze: — 1°. Non si darà corso ad alcun reclamo per mancata recezione, che perverrà oltre il mese dalla pubblicazione del fascicolo al quale si riferisce; — 2°. Per dare corso alla richiesta di cambiamento d' indirizzo, occorre accompagnarvi la fascetta con la quale si riceve il fascicolo.

ROMA
presso
LA DIREZIONE DELLA «GAZZETTA CHIMICA»
Via Panisperna, 89.

Pubblicato il 1901.

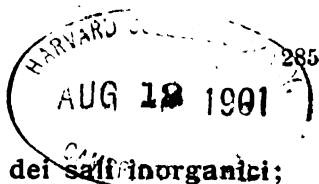
Prezzo di abbonamento L. 30 all'anno

Abbonamento per l'estero L. 34 all'anno

ELENCO DEGLI ABBONATI

CHE HANNO PAGATO PEL 1901

36. **R. Museo di Mineralogia dell'Università** — Napoli.
37. **Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università** — Pisa.

Stampato nella Tipografia « Lo Statuto »
Palermo — via Monteleone, 23.

Eterificazione per mezzo dei sali inorganici;

di G. ODDO

(*Giunta il 12 dicembre 1900*).

L' eterificazione di alcuni alcooli e specialmente dell' etilico per l' azione dei sali inorganici è stata diverse volte osservata, ma mai sottoposta ad uno studio metodico tale da ricavarne metodi di preparazione e criterî d'indole generale.

Si potrebbe risalire sino a Basilio Valentino per annoverare le prime esperienze: egli, distillando il suo cloruro di antimonio con alcool, otteneva un liquido di odore particolare che impiegava come farmaco.

Scheele (1) raggiunse il medesimo risultato col cloruro di bismuto. Fu però Defosse il primo a descrivere esattamente che nell' azione di un sale inorganico — il fluoruro di boro — sull' alcool etilico si forma etere.

Per analogia fu studiato anche il comportamento del fluoruro di silicio; ma, quantunque a queste ricerche siano legati i nomi di Berzelius, Liebig, Wöhler (2) ed altri, i risultati ai quali si pervenne furono negativi.

Masson nel 1838 (3) riscaldando un miscuglio di alcool etilico e cloruro di zinco a 130°, notò la formazione dell' etere, assieme ad altri prodotti. Marchand (4) nello stesso anno, confermato questo lavoro, dimostrò che anche il cloruro stannoso eterifica l'alcool etilico e così pure, ma debolmente, il fluoruro di silicio, malgrado le asserzioni dei chimici predetti.

Anch'egli però incorse in un errore, negando tale proprietà ai cloruri stannico e ferrico; mentre poco più tardi Kuhlmann (5) descrisse che quest' ultimo sale agisce sull' alcool in modo diverso,

(1) Mémoires de Chimie, t. II, 112.
(2) Pogg. Ann. XXIV, 171.
(3) Comp. Rend. VI, 198; Berzelius Jahr. XIX (1839), 501.
(4) Journ. f. pract. Ch. XIII, 482 e 499 e Berzelius Jahr. XIX, 511.
(5) Ann. d. Chemie. Pharmacie, XXXIII, 97 e 192 e Berz. Jahr. 1841, 395.

secondo le proporzioni nelle quali i due corpi si mescolano, formandosi in alcuni casi soltanto cloruro di etile e in altri anche dell'etere etilico, oltre ad acido cloridrico e perossido di ferro. Risultati negativi ottenne alla sua volta con i cloruri di arsenico e di alluminio.

Doebereiner [1] trovò che anche il cloruro ferroso anidro decompone l'alcool assoluto in etere ed acqua a temperatura poco elevata; e Berthelot finalmente [2] che col cloruro di calcio ciò avviene soltanto a 300°, e col cloruro di stronzio a 360°.

Si svolge in seguito nella letteratura il periodo classico della discussione tra Mitscherlich, Berzelius, Rose, Liebig, Graham ed altri minori sul meccanismo dell'eterificazione e la formola di costituzione dell'etere periodo, che, possiamo dire, finisce nel 1852 con i celebri lavori di Williamson; sebbene sia stato preso allora in esame principalmente il processo per mezzo dell'acido solforico, vedremo che qualcuno si occupò anche dell'azione dei sali sull'alcool etilico; ma nessun fatto nuovo fu raccolto; finchè un'osservazione accidentale del 1854 [3], sulla formazione di etere etilico nell'azione dell'ioduro di mercurio sull'alcool a 240°, non abbia indotto Reynoso ad intraprendere un esteso lavoro, che possiamo dire veramente sistematico, sull'azione degli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico e solforico, e di molti sali sull'alcool etilico, che pubblicò nel 1856 [4]. In esso egli riuscì a dimostrare che alla temperatura di 240° in tubi chiusi e con riscaldamento prolungato per 7-8 ore, gli acidi predetti, anche se adoperati in piccola quantità e i cloruri di manganese, cobalto, nichel, cadmio, ferro (ossidulo), stagno, rame (al minimo), mercurio (al massimo), i cloridrati di morfina e di cinconina, il bromuro e l'ioduro di cadmio, il bromuro di mercurio e inoltre i solfati di magnesio, manganese, ferro, zinco, cadmio, cobalto, uranio, nichel, rame e alluminio e i solfati doppi di alluminio e potassio o ammonio, ferro o cromo e potassio hanno la proprietà d'eterificare l'alcool etilico.

Malgrado però queste ricerche lo studio dell'eterificazione de-

(1) Gmelin, Handbuch der Chemie, IV, 590.
(2) Ann. Chimie Physique XXXVIII, 60.
(3) Ann. Chimie Physique 1855, 475; Berzelius Jahr. 1854, 559.
(4) Ann. Chimie Physique 1855, 385; Berzelius Jahr., 1856, 564.

gli alcooli per l'azione dei sali venne di nuovo abbandonato e potremmo dire quasi del tutto; evidentemente sia a causa delle grandi difficoltà che si dovevano superare per ottenere dei tubi resistenti alle pressioni elevate che si raggiungono a 240°, sia per lo scarso rendimento; mentre al contrario, eliminata, come vedremo, ogni indagine a scopo teorico, la preparazione degli eteri per i primi termini delle serie sino al propilico riusciva molto facilmente e con metodo continuo per mezzo dell'acido solforico; e per gli altri la reazione di Williamson [1] dell'azione dell'ioduro dell'alchile sugli alcoolati alcalini si prestava a fornire e senza grandi disagi qualunque termine, compresi gli eteri misti.

Con quest'ultimo metodo da Dobriner [2] e da qualche altro vennero preparati molti eteri della serie grassa, oggi conosciuti, quantunque spesso con rendimenti scarsi; e il lavoro di Reynoso non si trova del tutto o solo fugacemente e erroneamente accennato anche nei trattati più voluminosi, come quello di Beilstein [3].

Nella serie aromatica pochissimi eteri sono stati descritti, manca perciò nei trattati un capitolo speciale su questa classe di corpi. Il primo termine, l'etere benzilico, fu ottenuto da Cannizzaro [4], riscaldando l'alcool benzilico con anidride borica. Egli dimostrò che avvengono due azioni successive: tra 100-120° si forma etere, e a temperatura superiore una sostanza resinosa, alla quale attribuì allora la formola $C_{28}H_{12}$. Osservò che anche l'anidride fosforica sembra si comporti ugualmente, però, impiegando questa sostanza, o agitando l'alcool benzilico con acido solforico ordinario, o riscaldando con cloruro di zinco, riuscì ad isolare soltanto l'idrocarburo resinoso.

Un'osservazione molto interessante si deve a Fileti [5]: preparando l'alcool cuminico per l'azione della potassa alcoolica sull'aldeide corrispondente spesso, invece del prodotto cercato, ottenne l'etere cuminico; ed, indagando la causa di questo fatto, fu condotto a concludere [6] che l'etere " si forma quando si tenta di di-

(1) Journ. pract. Chemie **52** (1851) 336 e **55** (1852) 257.

(2) Liebig's Annalen **243**, 1.

(3) Vol. I, 293 (III Aufl.).

(4) Liebig's Annalen **92**, 115.

(5) Gazzetta chimica italiana XIV, 496.

(6) ibidem, pag. 497.

stillare l'alcool cuminico *in presenza di quantità anche piccolissime di sostanze minerali estranee.* „

Quali possano essere queste sostanze minerali egli non dice.

Vedremo però come questa asserzione, in gran parte esatta, ricavata da esperienze eseguite soltanto con tracce di acido solforico o di cloruro di zinco, non sia così assoluta, come potrebbe sembrare e debba subire delle interessanti restrizioni.

Osservazioni simili a quelle di Fileti furono pubblicate da Errera ([1]) con gli alcooli parabromo- e paraclorobenzilico; ma anche egli si limitò a studiare l'azione dell'acido solforico, dell'anidride borica e del cloruro di zinco.

Si trovano inoltre nella letteratura parecchi accenni su alcooli che si mostrano molto sensibili rispetto alle sostanze inorganiche, come il furfurilico ([2]), senza nulla di preciso.

Come si vede, da quanto ho esposto sommariamente, le nozioni che si hanno sull'azione dei sali metallici sugli alcooli sono molto limitate e non connesse; e a ciò si deve se non sono state tenute finora quasi in nessuna considerazione.

Anch'io fui condotto incidentalmente a questo studio: volendo ottenere dell'alcool benzilico anidro, vi aggiunsi un po' di solfato di rame disidratato, che aveva a disposizione e lo distillai su di esso: osservai che incominciò subito un'abbondante separazione di acqua e quando questa cessò di passare, la temperatura salì rapidamente sino a 270°; la porzione principale distillò tra 290 - 300° ed era etere benzilico.

Studiando le condizioni nelle quali esso si era formato, estendendo lo studio ad altri sali inorganici e ad altri alcooli e coordinando tutte quelle notizie disparate, che finora si avevano, sono riuscito a generalizzare una serie di fatti con leggi quasi costanti, che mi hanno anche condotto a studiare di nuovo la quistione sui varî meccanismi per mezzo dei quali si possa compire l'eterificazione.

Le mie esperienze furono continuate anzitutto sugli alcooli benzilico e cuminico; compiuta questa parte, pensai di estendere il lavoro agli alcooli della serie grassa. Conobbi allora le ricerche

([1]) Gazzetta chimica italiana, 1888 p. 240, e 242.

([2]) Liebig's Annalen, 272, 293.

di Reynoso sull'alcool etilico. Però mentr'egli si era limitato soltanto a quest'alcool e, operando alla temperatura troppo elevata di 240°, non aveva potuto bene apprezzare le grandi differenze esistenti nell'azione dei diversi sali, io estesi lo studio a tutti gli alcooli alifatici che potei procurarmi, e per la temperatura rimasi attorno al limite assegnatomi dal punto d'ebollizione dell'alcool benzilico cioè 200°, per potere ottenere dei fatti paragonabili. E il lavoro così sistematicamente compito fu ricco di risultati.

Nel descrivere ora le mie esperienze seguirò invece l'ordine logico, parlando prima dell'eterificazione degli alcooli della serie grassa e poi di quelli della serie aromatica.

Serie grassa. — Tutti gli alcooli saturi primarii di questa serie vengono eterificati da alcuni sali inorganici dei metalli pesanti, se si riscaldano in presenza di essi, talvolta anche di piccola quantità, a 200°.

Gli alcooli da me studiati sono il metilico, l'etilico, il propilico, il butilico normale, l'isobutilico, l'isoamilico, l'eptilico e l'ottilico normali e il cetilico.

Per i primi sei, nei quali ottenni l'eterificazione soltanto in tubi chiusi, impiegai il solfato di rame, il solfato stannoso, il cloruro ferrico e il cloruro di zinco, sali dei quali aveva dimostrato la grande energia d'azione nello studio degli alcooli della serie aromatica; sugli altri tre, nei quali l'eterificazione si compie a pressione ordinaria, feci agire anche altri sali, che credetti più opportuni a completare il parallelismo col comportamento degli alcooli benzilico e cuminico; ma ritenni superfluo cimentarne molti, come aveva fatto nella serie aromatica, riuscendo facile, in seguito a questo studio, prevedere per i singoli termini alifatici l'azione dei sali che non aveva adoperato.

Per l'alcool metilico, poichè i tubi esplodevano a 200°, ho limitato il riscaldamento a 170°, e per l'etilico a 180°.

La quantità di sale variava dal 10 al 100 %. Un risultato che non era da attendersi, rispetto specialmente al comportamento di altri sali, ricavai col cloruro di zinco: è convinzione generale sia un energico disidradante: ebbene, nessuno degli alcooli cimentati, eccettuato per piccolissima parte il cetilico, viene da esso

modificato con concentrazioni del 10 % e anche più e per un riscaldamento a 200° di 24 ore. Quando ci avviciniamo al rapporto di 100 % la temperatura di 200° è troppo elevata, perchè si ottengono soltanto idrocarburi non saturi o i loro polimeri e l' eterificazione si osserva, come aveva trovato Masson, per l'alcool etilico a temperature inferiori.

Il solfato di rame, specialmente se anidro, eterifica tutti gli alcooli; ma al 10 % molto lentamente; più rapidamente, e per alcuni termini con buon rendimento, al 100 %.

Il solfato stannoso e il cloruro ferrico anche al 10 % eterificano molto rapidamente tutti gli alcooli, accettuato l' isobutilico, col quale dànno l'idrocarburo non saturo.

Dallo studio comparativo un primo fatto interessante emana con evidenza, che possiamo enunciare nel seguente modo:

La sensibilità degli alcooli a lasciarsi eterificare aumenta col crescere della loro grandezza molecolare.

Ciò risulta dal rendimento in etere dei diversi alcooli, impiegando il medesimo sale e dal fatto che vi hanno dei sali i quali non eterificano alcuni alcooli, bensì gli omologhi superiori nelle medesime condizioni di massa e di temperatura.

Difatti l' alcool metilico passa inalterato per tubi ripieni di solfato di rame anidro e riscaldati a 205° e anche a 240°; invece l'etilico dà piccole quantità di etere oltre che di etilene. A 200° in tubi chiusi e con un riscaldamento prolungato per 48 ore col solfato di rame anidro e 24 ore col solfato stannoso o il cloruro ferrico, il rendimento in etere va successivamente aumentando dall'alcool propilico all' isoamilico dal 30-40 % sino all' eterificazione completa.

Per questo fatto era da prevedere che, impiegando alcooli superiori i cui punti d' ebollizione si avvicinassero ai 200°, l'eterificazione si potesse compire anche a pressione ordinaria e con una certa rapidità.

L' esperienza confermò pienamente la mia previsione: facendo bollire a ricadere alla pressione atmosferica gli alcooli eptilico normale (p. e. 175°,8) e ottilico normale (p. e. 195°,5), per circa due ore con un decimo del loro peso di cloruro ferrico o solfato stannoso, riuscii a trasformarli quasi completamente negli eteri. Avvenne ciò pure, ma con minore rendimento, impiegando il sol-

fato di rame anidro; mentre invece il cloruro stannoso e il solfato ferroso ammonico non eterificano l'alcool eptilico, si bene ma lentamente, l'ottilico; e i cloruri di magnesio o di alluminio e i solfati di nichel o di zinco non eterificano nemmeno l'alcool ottilico.

Nè è da attribuire questa diversità di comportamento alla piccola differenza nel punto di ebollizione dei due alcooli; per dimostrare ciò io ho eseguito esperienze inverse: ho riscaldato alcool eptilico in tubi chiusi con cloruro stannoso o con solfato ferroso ammonico a 196° per 4 ore ed ho riottenuto tutto l'alcool inalterato; mentre viceversa, riscaldando l'alcool ottilico semplicemente sino a 176° a bagno d'olio con i medesimi due sali, avvenne sempre l'eterificazione, sebbene parziale.

L'alcool cetilico o essadecilico non sfugge a questa legge: anch'esso si eterifica per l'azione dei sali inorganici. Paragonandone il comportamento con l'ottilico, troviamo che si mostra più sensibile: difatti col solfato stannoso o il cloruro ferrico avviene il fenomeno anche a 100° e in breve tempo, mentre per l'alcool ottilico s'impiegano delle ore. Se però si considera che la sua molecola contiene un numero di atomi di carbonio doppio di quella dell'ottilico, si trova la differenza non così notevole, come si sarebbe potuto ritenere a priori. Ciò risulta evidente dallo studio dell'azione dei cloruri di magnesio, alluminio, zinco, stagno (al minimo) e dei solfati di zinco, ferroso-ammonico e nichel, il cui comportamento differisce di poco o affatto da quello che spiegano sull'alcool ottilico.

È da ritenersi quindi che la grandezza molecolare nell'aumentare la sensibilità degli alcooli rispetto ai sali non agisca soltanto per numero grezzo di atomi di carbonio, bensì per delle condizioni steriche speciali che si vanno determinando nelle molecole, col crescere del loro numero. Ciò risulterà evidente dal confronto con gli alcooli della serie aromatica. In relazione intima con questo sta il seguente altro fatto:

L'andamento della reazione è influenzato dalla presenza di catene collaterali vicine all'ossidrile alcoolico.

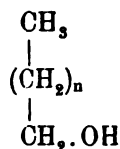
Tal'influenza emana dal comportamento dell'alcool isobutilico e un po' anche dell'isoamilico.

Difatti, come ho avuto occasione di accennare, il primo di questi alcooli, trattato a 200° con solfato di rame anidro, dà al solito l'etere isobutilico, assieme a piccola quantità d'isobutene; invece con cloruro ferrico o solfato stannoso nel rapporto 10 : 1 fornisce esclusivamente diisobutene e nessuna traccia di etere.

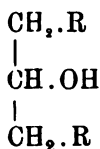
A che cosa è da attribuire questa apparente irregolarità?

Io credo mi appresti il modo per interpretarla lo studio contemporaneamente eseguito sugli alcooli secondarii (¹) i quali tutti per l'azione dei sali inorganici dànno esclusivamonte e con una certa facilità l'idrocarburo non saturo corrispondente.

Se consideriamo le molecole degli alcooli primari normali:

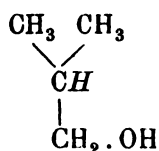
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_n \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

in esse l'ossidrile terminale è libero di muoversi, influenzato soltanto dalla lunghezza maggiore o minore della catena e dalla posizione sterica reciproca che quei diversi atomi, liberi anch'essi di ruotare, possono assumere.

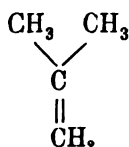
Negli alcooli secondarii invece, di cui mi limito a rappresentare il tipo più semplice:

$$\begin{array}{c} CH_2.R \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.R \end{array}$$

le due catene carbonate collaterali rendono meno liberi i movimenti dell'ossidrile, o, ciò che è lo stesso, gli comunicano una tensione maggiore che negli alcooli primari ad uscire da quell'aggruppamento atomico. Non appena quindi si rompe con un mezzo un po' brusco l'equilibrio di quella molecola, esso sfugge per intero, trascinandosi un altro atomo d'idrogeno.

(¹) Questo lavoro verrà pubblicato in una prossima memoria. Alcuni risultati, assieme ad una parte di queste ricerche sugli alcooli primari, furono da me comunicate nel luglio scorso al Congresso di chimica pura, riunitosi a Parigi.

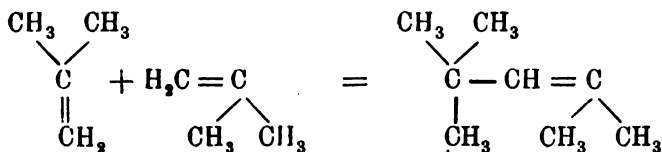
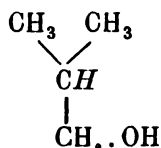
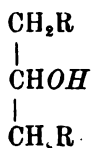
Lo stesso fenomeno si ripete, a mio credere, nell'alcool isobutilico:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C\mathit{H} \\
| \\
CH_2 . OH
\end{array}
$$

In esso l' ossidrile terminale per la ragione esposta subisce poco l' influenza dell' isopropile, che però è superiore sempre di quella del propile; ma quest' influenza viene esercitata pure e notevolmente sull' atomo d' idrogeno metinico vicino dalle tre catene carbonate attaccate all'atomo di carbonio al quale è legato, e che ho voluto segnare in corsivo: esiste dunque anche in questo atomo una certa tensione ad uscire da quella posizione; ciò avviene quando si rompe l'equilibrio della molecola, e l'ossidrile, il quale fra tutte le altre parti ne ha la maggior tendenza, viene trascinato, per formare acqua, in modo quasi reciproco al caso precedente. Si forma l'isobutene:

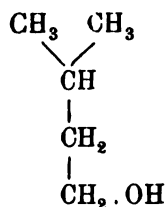
$$
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\| \\
CH_2
\end{array}
$$

il quale per l'azione dei medesimi sali si condensa in diisobutene:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
\| \\
CH_2
\end{array}
+ H_2C =
\begin{array}{c}
C \\
\diagup \; \diagdown \\
CH_3 \quad CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C \\
| \\
CH_3
\end{array}
- CH =
\begin{array}{c}
C \\
\diagup \; \diagdown \\
CH_3 \quad CH_3
\end{array}
$$

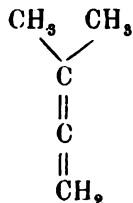
Quindi le due formole:

$$
\begin{array}{c}
CH_2R \\
| \\
CH\mathit{OH} \\
| \\
CH_2R
\end{array}
\qquad\qquad
\begin{array}{c}
CH_3 \quad CH_3 \\
\diagdown \; \diagup \\
C\mathit{H} \\
| \\
CH_2 . OH
\end{array}
$$

pur essendo strutturisticamente molto diverse, stericamente per ragioni d'equilibrio sono presso a poco equipollenti e si comportano quasi allo stesso modo rispetto ai sali.

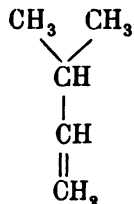
Un'interessante conferma di tutta questa interpretazione ho ricavato dallo studio dell'alcool isoamilico:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}$$

Quivi l'ossidrile è poco influentato dall'isobutile, ed evidentemente meno che l'alcool isobutilico dall'isopropile; e inoltre l'idrogeno metinico è situato alla distanza 1 : 3. Trova pertanto spiegazione il fatto che nell'azione di tutti i sali, il fenomeno principale che si svolge è l'eterificazione.

Ma impiegando il solfato stannoso sono riuscito a constatare anche la formazione di piccolissima quantità di dimetilallene:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Come e perchè esso si è prodotto?

Il ragionamento che ho esposto ci permette, io credo, di darne l'interpretazione completa: nella prima fase della reazione per l'influenza, per quanto piccola, dell'isobutile, oltre all'etere si forma, pure in piccolissima misura, isoamilene:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

Ma, trovandosi in questa molecola due idrogeni metinici vicini, per la loro tensione ad uscirne, riducono facilmente il solfato stannoso in condizioni nelle quali altri corpi, che non li contengono, non lo modificano affatto e si ottiene perciò come prodotto ultimo il dimetilallene e non l'isoamilene originario o per ossidazione l'isopropilacetilene.

Altri casi non ho potuto studiare finora [1] perchè gli omologhi superiori conosciuti del tipo degli alcooli isobutilico o isoamilico non si trovano in commercio e la loro preparazione richiede dei mezzi, che non mi consente il laboratorio, da me diretto.

In questo indirizzo però anche per altre sostanze si presenta un campo esteso di ricerche, promettenti di risultati di non poco interesse; ritornerò ad occuparmene con lavori speciali [2].

Serie aromatica. — Essendo stati, come ho detto, i primi alcooli che sottoposi allo studio, ho eseguito su di essi ricerche numerose e metodiche sull'azione dei diversi sali.

Descriverò per ora soltanto il comportamento degli alcooli benzilico e cuminico, che ho potuto avere da Kahlbamn ed ho preparato in parte in laboratorio.

L'esperienze furono eseguite a ricadere a pressione ordinaria (temp. rispettivamente 207° e 242°); e per il cuminico inoltre ho riscaldato a bagno d'olio a 200°.

La durata della reazione, secondo i sali impiegati, variò da pochi minuti a parecchie ore.

(1) Nel vol. I del Beilstein, pag. 109, III Aufl., è detto "Primäre Alkoholen von der Form. $N_2.CH.CH_2OH$ oder $R_{.}.C.CH_2OH$ sowie Haloïdester $R_2.CH.CH_2I$ und $R_3.C.CH_2I$ spalten viel leichter Kohlenwasserstoffe CnH2n ab, als Alkohole $R.CH_2.CH_2OH$ oder Haloïdderivate $R.CH_2.CH_2I$. — E. Sokolow,)I(, 19, 204 „. Però nè nei Berichte, nè nel Bulletin, i due giornali con riassunti che possiedo in laboratorio, sono riuscito a trovare alcun cenno di questa memoria, mentre se ne trovano anteriori o posteriori del medesimo chimico. Sarebbe stato interessante poter vedere i casi studiati e le condizioni nelle quali si è messo lo sperimentatore, come anche per quali trasposizioni da corpi del tipo $R_3.C.CH_2OH$ o $R_3.O.CH_2I$ si arrivi a idrocarburi CnH2n.

(2) Tutto m'induce a ritenere che anche nell'idrogeno imidico, specialmente in quello con l'azoto legato a due catene carboniche o ad una catena carbonica ed un altro atomo di azoto esista la medesima tensione.

Cercherò di dimostrarla con apposite ricerche, che spero poter intraprendere quanto prima.

I fatti osservati sono i seguenti:

1°) Tutti gli ossidi e gl'idrati inorganici con carattere basico (Na_2O, CaO, ZnO, KOH, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_2$) anche per prolungata ebollizione con i due alcooli predetti non li eterificano. Sb_2O_3 e As_2O_3 li eterificano lentamente, riducendosi in parte; mentre al contrario P_2O_5 li eterifica molto rapidamente, pure adoperandone tracce.

2°) Tra i cloruri riescono del tutto inattivi quelli dei metalli alcalini o alcalino terrosi; il cloruro di nichel tende a provocare condensazioni più complesse dell'eterificazione; il cloruro d'argento lascia inalterato l'alcool benzilico ed eterifica bene il cuminico; il cloruro magnesiaco è il termine che eterifica più lentamente; eterificano bene, ma non molto rapidamente, i cloruri di cadmio, mercuroso e mercurico, di cobalto e inoltre il cloruro di iodio; più celermente i cloruri di rame, alluminio, antimonio e il protocloruro di zolfo; e molto celermente i cloruri di zinco, stannoso e stannico e ferrico.

L'eterificazione avviene, ma molto lentamente, sia con l'alcool benzilico che col cuminico, impiegando acido cloridrico soltanto o cloruro di benzile.

L'acido solforico puro al contrario, anche se diluito e in piccolissima quantità eterifica molto rapidamente i due alcooli, mentre tra i solfati riescono del tutto inattivi, anche se anidri, quelli dei metalli alcalini e alcalino terrosi; il solfato di magnesio lascia inalterato l'alcool benzilico ed eterifica lentamente il cuminico; lo stesso avviene col solfato di manganese, il quale provoca inoltre delle condensazioni più complesse. Agiscono lentamente, eterificando, i solfati di zinco, cadmio, cobalto, nichel e ferroso e i solfati doppî di manganese e ammonio, ferroso e ammonico, alluminico potassico, cromico potassico; rapidamente il solfato di rame e di alluminio; e molto rapidamente il solfato stannoso.

Tra gli altri sali ho osservato che l'ioduro di zinco agisce in tutte le condizioni come il cloruro di nichel, provocando delle condensazioni complesse, il bromuro piomboso è inattivo, il nitrato di nichel ossida e sono inattivi il fosfato bisodico e i carbonati anche dei metalli pesanti.

L'alcool cuminico, come si sarà osservato da quanto ho esposto, è più sensibile all'azione dei sali del benzilico: persiste

quindi costante la legge dell'aumento della sensibilità col crescere della grandezza molecolare.

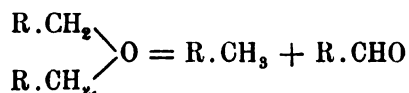
Gli alcooli della serie aromatica, in confronto con quelli della serie grassa contenenti il medesimo numero di atomi di carbonio, riescono molto più sensibili all'azione dei sali; difatti con quelli attivi come il cloruro ferrico e il solfato stannoso affinchè si compia la reazione per l'alcool eptilico normale e anche con l'ottilico, si richiedono delle ore e una certa quantità di reattivo, mentre anche con l'alcool benzilico l'eterificazione avviene in pochi istanti e con tracce di sale; e inoltre i cloruri di zinco, magnesio, il solfato di zinco etc. non eterificano gli alcooli eptilico e ottilico, mentre eterificano bene il benzilico. Lo stesso è da ripetere per l'alcool cetilico.

Coordinando questi numerosi fatti raccolti, ai due enunciati precedenti sul modo come varia la sensibilità, che vengono confermati, ne possiamo aggiungere un terzo nel comportamento dei sali:

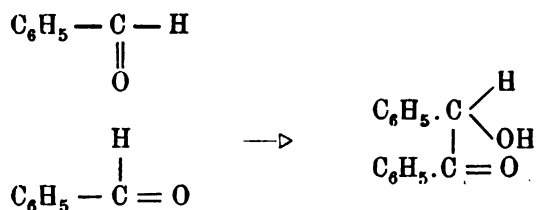
Sono adatti a provocare l'eterificazione degli alcooli primarii saturi i sali dei metalli pesanti, oltre quelli di magnesio, con radicale acido energico e più specialmente quelli che hanno la tendenza a fornire sali basici. Riescono invece del tutto inattivi alla temperatura media di 200° tutti i sali neutri dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, anche se anidri, oltre gli ossidi, gl'idrati basici, e i carbonati.

Prima di venire alla discussione sul meccanismo d'azione dei sali darò qualche notizia sugli eteri studiati.

È noto, per i lavori citati di Cannizzaro, Fileti, Errera ed altri, che gli eteri della serie aromatica hanno tendenza a scindersi per azione del calore in aldeide e idrocarburo:

$$\begin{matrix} R.CH_2 \\ R.CH_2 \end{matrix} \Big\rangle O = R.CH_3 + R.CHO$$

Io ho osservato che questa decomposizione avviene più facilmente in presenza di sodio; però mentre l'idrocarburo resta inalterato, l'aldeide subisce altri processi. E così, con l'alcool benzilico si ot-

tiene toluene, benzoina $C_6H_5 . CH . OH . CO . C_6H_5$ e poco acido benzoico. La benzoina si forma evidentemente per condensazione dell'aldeide benzoica, prodottasi nella prima fase della reazione, come avviene per l'azione del cianuro di potassio:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - \overset{\displaystyle C}{\underset{\displaystyle O}{\|}} - H \\ \\ \overset{\displaystyle H}{|} \\ C_6H_5 - C = O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} \\ \quad\ \ | \\ C_6H_5 . C = O \end{array}$$

e l'acido benzoico per ossidazione dell' aldeide, quantunque abbia fatto compire la reazione in corrente d'idrogeno.

Similmente basta riscaldare un poco l'etere cuminico con sodio anche in tubo da saggio per scinderlo.

Nella serie grassa è stata osservata tale decomposizione in alcuni eteri alogenati, cioè nell'etere etilico perclorurato $(C_2Cl_5)_2O$ che, secondo Malaguti (1), per distillazione si scinde in essacloroetane (C_2Cl_6) e aldeide perclorurata $CCl_3 . COCl$; e pare avvenga anche nell' etere metilico perclorurato $[(CCl_3)_2O]$, poichè Regnault (2) ne trovò la densità di vapore metà del calcolato.

Molto elegante è quella che ho osservata io con l'etere cetilico: se si tenta di distillarlo, regolando la temperatura, si può raccogliere gran parte del prodotto quasi a punto d' ebollizione costante di 270°; però esso non è più l'etere, ma un miscuglio di cetane o essadecane e aldeide cetilica. Anche questo processo vien reso più facile per l'azione del sodio.

Invece gli altri eteri alifatici, che ho studiato, si possono distillare a pressione ordinaria senza alcun' alterazione e soltanto gli eteri eptilico ed ottilico, se si fanno ricadere sul sodio in corrente d'idrogeno, dannò tracce d' idrocarburo e di aldeide, per la nota scissione che incomincia; ma la maggior parte del prodotto rimane inalterato.

I termini inferiori sino all' isoamilico si possono far ricadere sul sodio, specialmente se in corrente d'idrogeno, e restano inalterati.

(1) Ann. Chimie Physique [8] 16, 4.
(2) " " " [2] 71, 403.

Concludendo: col crescere della grandezza molecolare e della complessività sterica della formola, mentre aumenta la sensibilità degli alcooli nel dare eteri, diminuisce la stabilità degli eteri medesimi.

Per altre notizie che ho ricavato sui singoli termini si vegga nella parte sperimentale.

Meccanismo d'azione nei varî processi d'eterificazione

Ciò che esiste nella letteratura su quest'argomento risale a circa cinquant'anni addietro: fu ricca d'ipotesi allora la disputa, ma non è opportuno esumarle tutte ed entrare in molti dettagli storici e critici oggi in cui alcune di esse si mostrano prive di fondamento. Ne accennerò le principali e ricercheremo se ve ne siano sufficienti ad interpretare il nuovo contributo di fatti.

Fourcroy e Vauquelin (1) furono i primi ad enunciarne una nel 1797, quando ancora non era conosciuta esattamente nemmeno la composizione dell'etere. Avendo osservato che l'acido solforico per la grande avidità che ha per l'acqua ne toglie gli elementi a diverse sostanze animali e vegetali, intuirono per analogia che nella eterificazione debba avvenire il medesimo fenomeno.

I lavori analitici di Th. de Saussure (2) del 1814, con metodo ponderale e di Gay-Lussac del 1815 (3) con quello volumetrico, avendo fissato definitivamente la composizione dell'alcool e dell'etere, diedero valore a quest'ipotesi, fino allora arbitraria.

Dabit nel 1803 (4) scoperse l'acido solfovinico, ma lo descrisse come un grado particolare d'ossidazione dello zolfo, compreso tra l'acido solforoso e il solforico; e soltanto quando le ricerche di Dumas e Boullay (5), Serullas (6), Hennell (7), Magnus (8) ed altri ne svelarono la costituzione e il modo di formazione sorsero nuove

(1) Ann. Chimie Physique, I serie, XXIII, 186.
(2) " " " " LXXXIX, 273.
(3) " " " " XCV, 311.
(4) " " " " XLIII, 101.
(5) " " " II " XXXVI, 294.
(6) " " " " XXXIX, 252.
(7) " " " " XLII, 77.
(8) " " " " LII, 189

ipotesi le quali si basarono sulle proprietà diverse che si attribuivano a questo acido o si mettevano in maggiore rilievo.

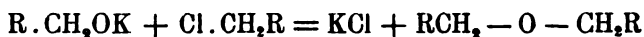
Ritennero alcuni che l'acido medesimo, decomponendosi per l'azione del calore, fornisse etere, e tra costoro troviamo Liebig [1], il quale disse è stabile sino a 127^0 e, a partire da questo punto e sopratutto a 140^0 si decompone dando etere. Pur troppo però quest'asserzione non è la descrizione di un fatto, ma è anch'essa un'ipotesi; poichè non è fondata su esperienze eseguite sull'acido libero, sibbene su miscugli diversi di alccol ed acido solforico, il cui comportamento si prestava ad interpretazioni molteplici. E quantunque, come vedremo tra poco, meriti di essere ripresa in grande considerazione, per più di mezzo secolo è stata dimenticata.

È insostenibile invece l'ipotesi di Rose [2] che la decomposizione dell'acido solfovinico con formazione di etere avvenga per azione dell'acqua.

Mitscherlich, Berzelins e anche Graham attribuirono l'eterificazione alla forza catalitica o di contatto dell'acido solforico, lasciando così inalterata l'incognita sotto un nome diverso.

A queste discrepanze d'interpretazioni di processo se ne aggiungevano ancora altre più gravi sulla costituzione dell'alcool e dell'etere: per alcuni l'alcool era C_2H_6O e risultava dall'unione del gas olefico con una molecola di acqua e l'etere per addizione di un'altra molecola di gas olefico; secondo altri invece l'etere era l'ossido di un idrocarburo speciale C_4H_{10} e l'alcool l'ossido di un altro idrocarburo C_2H_6. Il primo concetto era sostenuto principalmente da Dumas e dalla sua scuola e il secondo da Berzelius.

Ma nel 1851 venne a Williamson [3] l'idea di tentare di preparare nuovi eteri, introducendo al posto dell'idrogeno spostabile nell'alcool per mezzo dei metalli alcalini, il radicale di un idrocarburo; ed a questo scopo preparò l'alcoolato potassico, e vi fece agire il cloruro o l'ioduro dell'idrocarburo che voleva introdurre. Avvenne difatti la nota reazione:

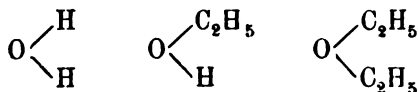
$$R.CH_2OK + Cl.CH_2R = KCl + RCH_2 - O - CH_2R$$

(1). Ann. Chimie Physique, II serie, LV, 147.

(2) Berzelius, Jahrb., 1840, 487.

(3) Iourn. prakt. Chemie **52**, 336 e **55** (1852), 257.

e riuscì ad ottenere non solo l'etere bietilico, ma gli eteri misti amiletilico e metiletilico.

Quest'interessante scoperta valse a fissare definitivamente le formole dell'alcool e dell'etere, che, riferite a quella dell'acqua:

$$O\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} \qquad O\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown H \end{matrix} \qquad O\begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}$$

diedero, com'è noto, un grande impulso alla teoria dei tipi.

Ma Williamson non si arrestò a questo fatto; alla stregua di esso volle dare una nuova interpretazione al meccanismo d'azione dell'acido etilsolforico nel processo d'eterificazione e ammise che, come i ioduri e i cloruri degli alchili sugli alcoolati, quest'acido, formatosi nella prima fase della reazione, agisca su un'altra molecola d'alcool dando etere e rigenerando acido solforico, il quale continua il processo:

$$\frac{C_2H_5|I}{C_2H_5O|K} \qquad \frac{C_2H_5 . |SO_4H}{C_2H_5O|H}$$

Ipotesi, come si vede, anche questa, fondata non su esperienze dirette, ma su analogie che in chimica non sono mai complete e assolute.

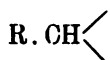
Essa però, intimamente legata a tutto quell'interessante contributo arrecato all'edificio chimico dal suo autore, è stata accettata sino ai nostri giorni quasi senz'altra discussione.

Dell'azione dei sali sull'alcool etilico durante questa grande disputa poco in vero si occuparono, e qualche idea emessa fu subordinata alle varie sue fasi. Marchand (¹) ritenne che anche i sali agissero perchè avidi di acqua; Mitscherlich (²) fondamentalmente svolse il medesimo concetto in mezzo alla ipotesi tortuosa sull'azione di contatto; Berzelins (³) ammise che nell'azione del cloruro di zinco sull'alcool si formasse cloruro di zinco basico e si sviluppasse acido cloridrico libero, il quale esercitando un'azione catalitica

(¹) l. c.
(²) l. c.
(³) Traité de Chimie, VI, 556.

sull'alcool, lo trasformava in etere; Gerhardt [1] attribuì la formazione di etere alla decomposizione che subiscono i composti dell'alcool con i sali per l'azione del calore e finalmente Reynoso, il cui lavoro, come ho detto, comparve cinque anni dopo la teoria di Williamson, si lasciò trascinare dalle idee di questo chimico, quantunque abbia fatto osservare che le differenti ipotesi sui fenomeni dell'eterificazione non rappresentavano in generale che un lato della questione, poichè il numero dei fatti conosciuti non permetteva di formulare una teoria atta a rendere conto di ogni fenomeno. Egli ammise infatti che nell'azione dei cloruri o solfati metallici sull'alcool etilico si formassero in piccola quantità acido cloridrico o acido solforico liberi e da questi il cloruro e il solfato acido di etile, i quali, agendo su un'altra molecola di alcool, fornivano etere e gli acidi liberi che continuavano la loro azione sull'alcool; ma non riuscì a dimostrare la formazione nè degli acidi liberi, nè degli steri intermediarii della reazione. Vedremo come questa ipotesi per alcuni alcooli sia insufficiente, per altri meno sensibili del tutto erronea.

Dirò finalmente che ai nostri giorni Nef [2], volendo interpretare la formazione degli eteri nell'azione della potassa alcoolica sugli alchili iodurati o su altri eteri, ha ammesso che in una prima fase delle reazioni si formasse un composto etilidenico:

$$R.CH\lt$$

il quale, addizionando una molecola di alcool si trasforma in etere. Se si volesse estendere questo concetto all'azione dei sali sugli alcooli incorreremmo nella vecchia ipotesi di Fourcroy e Vauquelin con nuovi dettagli; poichè dovremmo ammettere che il processo d'eterificazione consista in una diretta disidratazione degli alcooli medesimi. Ma ciò è contrario ai risultati delle mie esperienze: ho detto difatti che anche gli alcooli più sensibili, come il cuminico, restano inalterati se si fanno bollire a lungo con agenti disidratanti energici come $CaO.Na_2O$, Na_2SO_4 anidro, $CaCl_2$ fuso;

(1) Traité de Chimie, II, 273; Revue scientifique XIX, 304.

(2) Liebig's Ann. d. Chim. 309, 126.

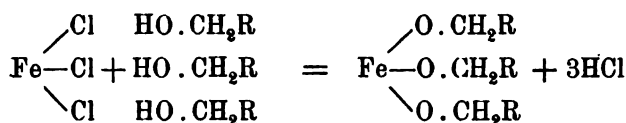
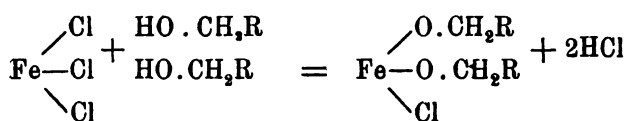
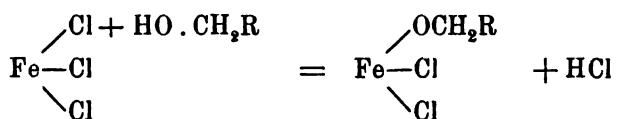
mentre si eterificano per tracce di altri sali contenenti pure acqua di cristallizzazione.

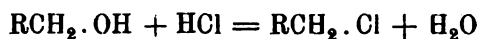
Nell' esporre le mie idee sui varî meccanismi d'eterificazione tratterò separatamente l'azione dei sali e quella degli acidi.

Azione dei sali. — Consideriamo anzitutto a priori che cosa possa avvenire quando un cloruro, per esempio il ferrico, agisce su un alcool: l'idrogeno dell'ossidrile alcoolico viene sostituito dal metallo con formazione di tre alcoolati diversi secondo l' equazioni:

$$\mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{Cl} + \mathrm{HO.CH_2R}\\ -\mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} = \mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OCH_2R}\\ -\mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + \mathrm{HCl}$$

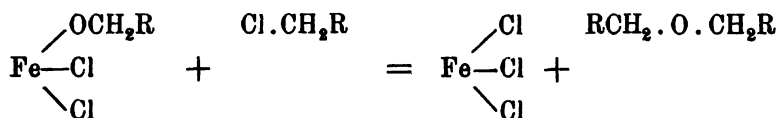
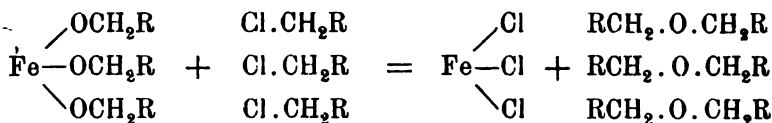
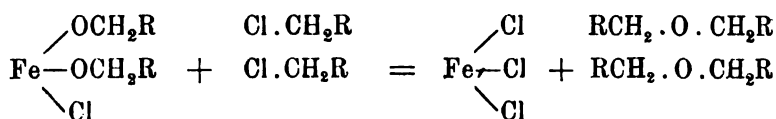
$$\mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{Cl}\\ -\mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{HO.CH_2R}\\ \mathrm{HO.CH_2R}\end{array} = \mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{O.CH_2R}\\ -\mathrm{O.CH_2R}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + 2\mathrm{HCl}$$

$$\mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{Cl}\\ -\mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{HO.CH_2R}\\ \mathrm{HO.CH_2R}\\ \mathrm{HO.CH_2R}\end{array} = \mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{O.CH_2R}\\ -\mathrm{O.CH_2R}\\ \diagdown \mathrm{O.CH_2R}\end{array} + 3\mathrm{HCl}$$

e l'acido cloridrico in parte si sviluppa, se le condizioni sono opportune, ma in parte reagisce su altre molecole di alcool, trasformandole nel cloruro dell'alchile corrispondente:

$$\mathrm{RCH_2.OH + HCl = RCH_2.Cl + H_2O}$$

Dopo queste due fasi si è eliminata già acqua e restano in presenza il cloruro con gli alcoolati i quali compiono i seguenti doppi scambi:

$$\mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{OCH_2R}\\ -\mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + \mathrm{Cl.CH_2R} = \mathrm{Fe}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{Cl}\\ -\mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + \mathrm{RCH_2.O.CH_2R}$$

$$\mathrm{Fe}\begin{cases}\mathrm{OCH_2R}\\ \mathrm{OCH_2R}\\ \mathrm{Cl}\end{cases} + \begin{array}{l}\mathrm{Cl.CH_2R}\\ \mathrm{Cl.CH_2R}\end{array} = \mathrm{Fe}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{cases} + \begin{array}{l}\mathrm{RCH_2.O.CH_2R}\\ \mathrm{RCH_2.O.CH_2R}\end{array}$$

$$\mathrm{Fe}\begin{cases}\mathrm{OCH_2R}\\ \mathrm{OCH_2R}\\ \mathrm{OCH_2R}\end{cases} + \begin{array}{l}\mathrm{Cl.CH_2R}\\ \mathrm{Cl.CH_2R}\\ \mathrm{Cl.CH_2R}\end{array} = \mathrm{Fe}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{cases} + \begin{array}{l}\mathrm{RCH_2.O.CH_2R}\\ \mathrm{RCH_2.O.CH_2R}\\ \mathrm{RCH_2.O.CH_2R}\end{array}$$

e mentre si forma l'etere, si ricompone il sale il quale, a differenza dei cloruri alcalini, che si ottengono col metodo di Williamson, ricomincia il ciclo delle reazioni. Perciò ne bastano piccole quantità per provocare l'eterificazione completa.

Per dimostrare sperimentalmente quest' interpretazione è necessario isolare i prodotti intermediarii: acido cloridrico, cloruri degli alchili e alcoolati.

Ebbene, in tutte le reazioni nelle quali per l'azione di un cloruro metallico su un alcool ottenni l'eterificazione ho constatato lo sviluppo d'acido cloridrico: basta riscaldare, per esempio, alcool cetilico con cloruro ferrico, perchè al di sopra di 100° e, anche prima, se ne vedano veri torrenti. Similmente riuscii sempre ad isolare ed a ben caratterizzare i cloruri degli alchili, corpi, com'è noto, molto stabili. In quanto agli alcoolati oltremodo difficile il compito d'isolarli. Difatti, come quelli dei metalli alcalini, vengono decomposti rapidamente per il contatto con l'acqua e l'acido, che si trovano in loro presenza, e non ottiene mai un termine unico, bensì un miscuglio del quale sono poi parte principale l'alcool usato, l'etere formatosi e il sale, tutti o quasi solubili nei medesimi solventi.

A causa di tali difficoltà nella letteratura se ne riscontrano alcuni di alluminio. $\mathrm{Al\,(OCH_2R)_3}$, che Gladstone e Tribe [1] riuscirono a descrivere perchè distillano nel vuoto, e inoltre il composto interessante:

$$\mathrm{C_2H_5O\,.\,SnCl_3\,.\,C_2H_6O}$$

che O. Fischer [2] riuscì ad ottenere cristallizzato mescolando 20

[1] Chem. Soc. **39**, 3.

[2] Monats. f. Ch., 1884, 427.

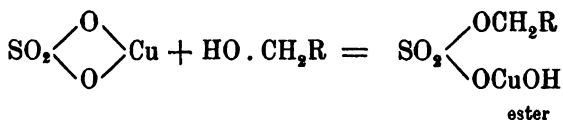
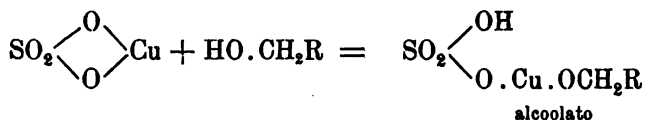
parti di $SnCl_4$ con 14 di alcool assoluto. Sono poi poco ben definiti alcuni alcoolati di tallio e affatto quello amorfo $Fe(OC_2H_5)_3$ preparato da Grimaux [1] facendo agire su una molecola di cloruro ferrico in soluzione nell'alcool assoluto 3 mol. di alcoolato sodico, filtrando e scacciando il solvente.

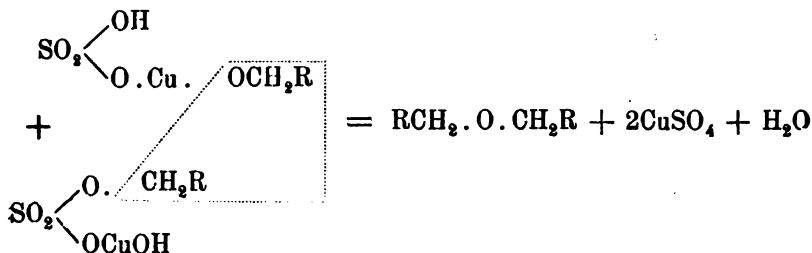
La seguente esperienza però io credo ne dimostri la formazione: trattando alcool benzilico con cloruro ferrico e ioduro di etile e riscaldando a ricadere si ottengono, assieme a cloruro di benzile e ad etere benzilico, ioduro di benzile ed etere etilbenzilico. È evidente che questo si è formato per l'azione dell'ioduro di etile sugli alcoolati, e l'ioduro di benzile per l'azione dell'ioduro di ferro, formatosi in questa reazione, su un'altra molecola di alcool. Un analogo risultato ottenni con l'alcool cetilico.

La formazione dei benzoilderivati per l'azione del cloruro di benzoile non credo si possa invocare; poichè alla temperatura alla quale si formano gli alcoolati dei metalli pesanti e reagiscono, questo cloruro agisce direttamente sugli alcooli.

Per i solfati il processo si svolge in modo paragonabile. Pigliando ad esempio il solfato di rame, come il cloruro ferrico, nelle prime due fasi della reazione si formano l'alcoolato e l'ester:

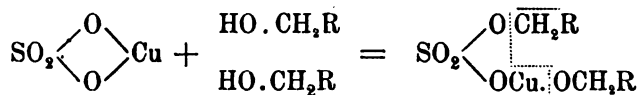
$$SO_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Cu + HO.CH_2R = SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\O.Cu.OCH_2R\end{matrix}\right. \quad \text{alcoolato}$$

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Cu + HO.CH_2R = SO_2\left\langle\begin{matrix}OCH_2R\\OCuOH\end{matrix}\right. \quad \text{ester}$$

i quali reagendo nel modo conosciuto:

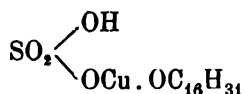
$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\O.Cu.OCH_2R\end{matrix}\right. + SO_2\left\langle\begin{matrix}O.CH_2R\\OCuOH\end{matrix}\right. = RCH_2.O.CH_2R + 2CuSO_4 + H_2O$$

[1] Bulletin 41, 157.

dànno etere e si elimina acqua, mentre si rigenera il sale che continua il processo.

Per la natura bibasica dell'acido e della base oltre le formole che ho dato, altre se ne possono poi immaginare per l'alcoolato e per l'ester, e merita ancora menzione quella nella quale la medesima molecola è assieme un ester ed un alcoolato:

$$SO_2\langle{}^{O}_{O}\rangle Cu + \begin{matrix} HO.CH_2R \\ HO.CH_2R \end{matrix} = SO_2\langle\begin{matrix} O\,CH_2R \\ OCu.\,OCH_2R \end{matrix}$$

La reazione in essa avverrebbe per decomposizione interna.

Ma non si tratta qui di definire la natura precisa di questi corpi, i casi citati servono a dimostrare quanto difficile sia il compito d'isolarne qualcuno. Io tuttavia sono riuscito a constatare in tutte le reazioni positive dei solfati sugli alcooli che la reazione del miscuglio è acida ed ho trovato inoltre un fatto, che credo di non poco interesse: facendo agire il solfato di rame anidro sull'alcool cetilico e trattando il prodotto della reazione con alcool assoluto sino a tanto che nulla più si estragga, il sale rimasto brucia ancora in piccolissima parte, si scioglie completamente nell'acqua e questa soluzione, da principio limpida, sia col riposo che più rapidamente col riscaldamento dà un precipitato facilmente fusibile, cristallino a freddo che credo di alcool cetilico. Questo comportamento trova sufficiente spiegazione ammettendo che assieme al solfato di rame esista in piccolissima quantità il corpo:

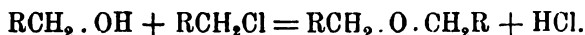
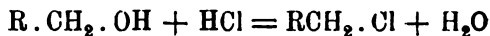
$$SO_2\langle\begin{matrix} OH \\ OCu.OC_{16}H_{31} \end{matrix}$$

il quale per idrolisi si scinde in alcool cetilico e solfato di rame.

Con ciò non intendo escludere che in alcuni casi si possa mettere in libertà anche un pò di acido solforico, il quale agisca poi eterificando col meccanismo che gli è proprio e descriverò in seguito; anzi a questo modo si potrebbe spiegare, per esempio, perchè il solfato stannoso si mostra più energico del cloruro.

B. *Azione degli acidi.* — 1° *Idracidi degli alogeni.* — Sul mecca-

nismo d'azione di questi acidi non si può sollevare alcun dubbio: è quello indicato da Reynoso, che possiamo rappresentare con le due equazioni:

$$R.CH_2.OH + HCl = RCH_2.Cl + H_2O$$

$$RCH_2.OH + RCH_2Cl = RCH_2.O.CH_2R + HCl.$$

A me preme però far osservare, a conferma dell'interpretazione che io ho data sul meccanismo d'eterificazione dei sali, che la loro azione si svolge molto lentamente anche su alcooli molto sensibili. Per esempio dopo 5 ore d'ebollizione di gr. 5 di alcool benzilico con gr. 1 di acido cloridrico fumante, ottenni circa il 60 % d'etere. Nè si può attribuire ciò al fatto che la grande quantità d'acqua fa abbassare alquanto il punto d'ebollizione del miscuglio e col riscaldamento si perde buona parte d'acido; perchè anche impiegando monocloruro di iodio, il quale evidentemente per i due elementi che lo compongono agisce col medesimo meccanismo, o a dirittura cloruro di benzile già preparato, la reazione si compie sempre lentamente.

Con gli alcooli della serie grassa poi si possono ottenere, a secondo della temperatura, risultati del tutto negativi. E così non si formò alcuna traccia di etere nè riscaldando alcool etilico assoluto e ioduro di etile a parti uguali a 140° per tre ore, nè — fatto ancora più interessante — riscaldando per ben 24 ore a 200° gr. 10 d'alcool isoamilico con gr. 2 di cloruro d'isoamile.

Se si pensa al contrario che con cloruro ferrico, per esempio, nelle medesime condizioni si ottiene l'eterificazione quasi completa di tutti gli alcooli alifatici e con alcool benzilico si ottiene il medesimo risultato per tracce di sale e un'ebollizione di pochi minuti, si comprenderà quanto erronea sia stata l'interpretazione che ha dato Reynoso al meccanismo d'azione dei sali.

2° *Acidi ossigenati.* — I fatti che ho riferito sopra ci conducono a concludere che l'idrogeno dell'ossidrile alcoolico si presta molto difficilmente ai doppi scambi, e soltanto a temperature talvolta superiori ai 200°.

Eppure l'eterificazione per mezzo dell'acido solforico avviene

molto facilmente per tutti i termini: con l'alcool benzilico ne bastano tracce con un riscaldamento di pochi minuti, per l'etilico a 140° si ottiene l'etere con metodo continuo.

Avviene proprio nella sua azione il meccanismo supposto da Williamson? I solfati acidi i quali si formano nella prima fase della reazione sono veramente capaci in quelle condizioni d'agire rapidamente su un'altra molecola degli alcooli, dando gli eteri e rigenerando l'acido che continua il processo?

Io credo di no e, a parte i fatti sopra riferiti, mi sembra poterne dare la prova più esplicita con la seguente esperienza: ho riscaldato in tubo chiuso per 3 ore pesi uguali di solfovinato potassico con alcool etilico a 98 %, ed ho riottenuto i due corpi inalterati senza alcuna traccia di etere; mentre è noto, e si può anche leggere in questa memoria nel capitolo sull'alcool etilico, che a quella temperatura e nel medesimo tempo si può raccogliere per l'azione dell'acido solforico sull'alcool una grande quantità di etere. Soltanto quando riscaldai quel miscuglio a 180°-185° per 14^h ottenni circa il 50 % di etere.

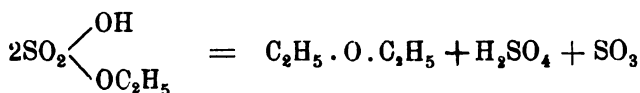
Crolla pertanto un'ipotesi alla quale si era prestata fede per cinquant'anni.

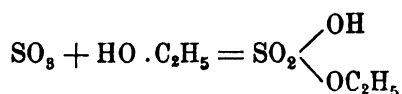
Ma quale altra vi possiamo sostituire che trovi sostegno nei fatti? Io ho cercato se, a facilitare la reazione nel senso descritto da Williamson, concorressero le tracce di sostanze inorganiche e specialmente di ferro che si trovano sempre nell'acido solforico del commercio, ed ho eseguite esperienze con acido solforico e alcooli puri o con prodotti commerciali, senza trovare differenze apprezzabili; ho aggiunto inoltre all'acido solforico nel processo d'eterificazione dell'alcool etilico una certa quantità ($^1/_{61}$ in peso) di cloruro ferrico o di solfato stannoso, ed ho ottenuto un rendimento più elevato in etere di soltanto il 5 o 10 %. Ciò dimostra che il meccanismo principale d'azione dell'acido solforico non possiamo nemmeno riferirlo al doppio scambio tra l'ester e gli alcoolati e dev'essere quindi di natura diversa.

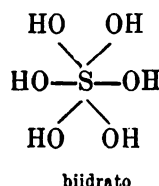
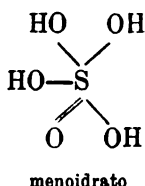
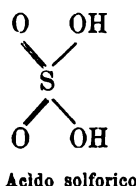
E per determinarla io non ho eseguito finora alcuna esperienza, e quindi qualunque ipotesi sarebbe infondata.

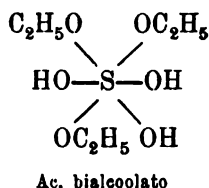
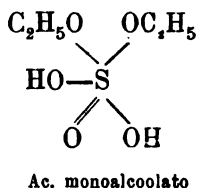
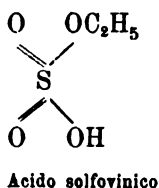
Se però si vuol ritornare a vagliare le antiche, che furono dimenticate in seguito all'accoglienza avuta da questa di Williamson, a me pare che il concetto di Liebig, più o meno modificato,

meriti speciale attenzione: che cioè l'etere etilico si formi per decomposizione a 140° dell'acido solfovinico:

$$2SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} = C_2H_5 . O . C_2H_5 + H_2SO_4 + SO_3$$

L'anidride solforica dell' equazione poichè trova altra acqua dà acido solforico o con alcool ridà l'acido etilsolforico:

$$SO_3 + HO . C_2H_5 = SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

Ad avvalorare però questo concetto non bastano, com'è evidente, l'esperienze indirette alle quali ricorse Liebig, come ho accennato avanti, su miscugli di alcool e acido solforico, occorrono esperienze dirette sull'acido libero per vedere anche se, analogamente ai due idrati dell'acido solforico:

Acido solforico — menoidrato — biidrato

che si decompongono facilmente in H_2SO_4 e H_2O, l'acido solfovinico non dia con l'alcool prodotti d'addizione del medesimo tipo:

O OC₂H₅	C₂H₅O OC₂H₅	C₂H₅O OC₂H₅
S	HO—S	HO—S—OH
O OH	O OH	OC₂H₅ OH
Acido solfovinico	Ac. monoalcoolato	Ac. bialcoolato

che decomponendosi a 140° forniscano etere ed acido solforico il primo, ed il secondo etere, acqua e solfato acido d'etile, il quale assieme all'acido solforico continua il processo sino alla fine.

Anche per l'eterificazione degli altri alcooli sia per mezzo del-

l'acido solforico che dell'anidride fosforica, la quale eterifica con la medesima grande facilità, è necessario invocare il medesimo meccanismo.

È bene avvertire però che di tutta quest'ultima parte, ancora ipotetica, io non assumo altro impegno che quello di controllarla quanto prima sperimentalmente.

E concludendo anche su questa parte credo aver dimostrato i seguenti fatti:

1° Il meccanismo d'azione dei sali inorganici nell'eterificazione consiste nella formazione contemporanea di alcoolati dei metalli pesanti, contenenti o no ancora dei radicali alogenici, e di alchili alogenici, che, reagendo tra di loro, dànno l'etere e rigenerano il sale il quale continua l'azione. Questo processo avviene a temperature che oscillano poco intorno ai 200° e con rapidità variabile per i diversi sali ed alcool nei modi generali descritti avanti.

2° L'idrogeno dell'ossidrile alcoolico si presta difficilmente al doppio scambio nel senso sudetto, perciò sia gl'idracidi degli alogeni che gli alchili alogenati anche a 200° agiscono lentamente o affatto sugli alcooli.

3° Il solfovinato potassico non reagisce con l'alcool a 140°, e quindi il meccanismo d'eterificazione dell'alcool etilico per mezzo dell'acido solforico indicato da Williamson non si può accettare.

4° Per gli acidi ossigenati energici (solforico, fosforico) bisogna invocare un meccanismo d'eterificazione diverso da quello dei sali e degl'idracidi, che resta da determinare.

Io non ho eseguite esperienze a temperature superiori ai 200°, alle quali possono concorrere altri processi secondari. Debbo escludere però tra questi, come mostrerò nella parte sperimentale, la possibilità di formazione di eteri per decomposizione degli alcoolati per l'azione del calore.

Parte sperimentale.

Serie grassa.

I.

Alcool metilico.

1° *Con solfato di rame.* — Impiegai per gr. 5 di alcool assoluto gr. 5 in un'esperienza e gr. 0,5 in un'altra di sale anidro, e riscaldai in tubi chiusi a stufa ad olio [1]: a 180° i tubi esplodono; limitando invece il riscaldamento sino a 170° occorrono non meno di 24 ore perchè si possano raccogliere dal primo tubo circa cc. 60 di gas e pochissimo dal secondo.

Questo gas presenta tutti i caratteri dell' etere metilico: brucia con fiamma quasi incolora, ha odore etereo grato, è solubile in acqua e più nell'acido solforico, dal quale l' aggiunta di acqua lo fa sviluppare, e raffreddato fortemente con miscuglio di ghiaccio e cloruro di calcio dà un liquido incoloro. Il resto dell'alcool metilico rimane inalterato.

Facendo passare i vapori di questo alcool per tubi ripieni di solfato di rame lunghi un metro, riscaldati, a 205° o a 240°, nelle condizioni che descriverò a proposito dell' alcool etilico, rimase inalterato.

2° *Con cloruro ferrico* [2]. — Chiusi in un tubo gr. 2 di alcool metilico assoluto e gr. 0,2 di cloruro ferrico e riscaldai per 6 ore a 140°. All'apertura di esso non si trovò quasi affatto pressione; ritornai a chiudere il medesimo tubo e riscaldai per altre 6 ore a 170°. Alla nuova apertura constatai notevole pressione con sviluppo di gas che si accese a contatto della fiamma, spandendo piccola quantità di fumi acidi. Ripetuta l'esperienza per raccogliere il gas su mercurio, trovai che esso constava di etere metilico e di

[1] In tutte queste ricerche adoperai sempre questa stufa, che mi dava per la temperatura indicazioni esatte.

[2] Feci uso in questa e nelle ricerche seguenti di cloruro ferrico sublimato di Kahlbaum, che non conteneva alcuna traccia di sali ferrosi.

cloruro di metile: difatti un po' della soluzione alcoolica, bruciata in tubo chiuso con acido nitrico in presenza di nitrato d'argento, fornì piccola quantità di cloruro di argento.

Nel tubo rimasero un liquido e una sostanza solida di aspetto cristallino, di colorito rosso oscuro. Il liquido incominciò a distillare a 60° e sino a 70° fornì alcool metilico; poi la temperatura salì gradatamente sino a 110° e si raccolse soltanto qualche goccia, che ridusse debolmente il nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con una goccia di potassa: sono piccola quantità di prodotti di condensazione dell'aldeide formica, prodottasi per l'azione ossidante che spiega anche il cloruro ferrico sull'alcool; difatti il residuo solido, che si disciolse quasi completamente nell'acqua, diede la reazione dei sali ferrosi e meno quella dei ferrici.

3° *Con solfato stannoso.* — Nelle descrizioni descritte per l'esperienza precedente e riscaldando simultaneamente il tubo, a 140° all'apertura di esso si notò già debole pressione con sviluppo di gas che si accese; ma il rendimento in gas fu molto notevole a 170°: aveva tutti i caratteri che ho descritto per l'etere metilico, non conteneva anidride solforosa; il liquido rimasto nel tubo distillò completamente tra 64°-70° ed era alcool contenente acqua. Ho riottenuto inoltre il solfato stannoso quasi del tutto inalterato.

4° *Con cloruro di zinco.* — Impiegai per 5 d'alcool gr. 0, 5 di sale fuso e riscaldai in tubo chiuso a 160°-170° per 24 ore: all'apertura nessuna pressione, trovai soluzione completa del sale nell'alcool che, con la distillazione, riottenni inalterato.

Riassumendo l'acool metilico a 170° viene eterificata molto lentamente dal solfato di rame anidro, anche al 100 %, più rapidamente dal cloruro ferrico e dal solfato stannoso al 10 % ma sempre con rendimento scarso; resta del tutto inalterato con cloruro di zinco al 10 %.

Il cloruro ferrico agisce inoltre come ossidante, riducendosi in ferroso.

II.

Alcool etilico.

1° *Con solfato di rame.* — Reynoso, facendo agire il solfato di rame su quest'alcool a 240° constatò che, assieme all'etere, si forma notevole quantità di gas e il sale si riduce.

Io ho trovato che alla temperatura di 180°-190° questi processi secondarii non avvengono quasi affatto. Riscaldai a 180°-190° gr. 10 di alcool a 98° con gr. 10 di sale anidro per 72 ore in tubo chiuso. Quando lo aprii dopo raffreddamento trovai pressione molto debole e il gas che si sviluppò si accese alla fiamma. Il solfato di rame era in parte colorato in azzurro, ma in nessun punto ridotto. Feci cadere in fondo tutto il sale, tagliai il tubo circa 2 cm. al di sopra del livello superiore del liquido, in modo da potervi adattare un turacciolo con tubo di sviluppo e distillai a bagno maria. Il liquido ottenuto non diede la reazione aldeidica con nitrato di argento ammoniacale e ridistillato frazionatamente fornì circa la metà di etere e il resto alcool inalterato.

Assieme al tubo descritto ne misi alla stufa un altro con gr. 10 di alcool e gr. 0,5 di sale: non vi constatai che tracce soltanto di etere.

Malgrado quindi la lunga durata la reazione è avvenuta parzialmente.

2° *Con cloruro ferrico.* — Reynoso fece esperienze soltanto con cloruro ferroso cristallizzato, impiegando al solito quantità uguale di alcool e sale e riscaldando a 240°. Osservò anche in questo caso trasformazione parziale dell'alcool in etere, assieme a formazione di un gas e di una sostanza bianca insolubile in acqua, la quale diventava polvere nera resinosa, facendola bollire con essa; ma non la studiò.

Io invece, come per tutti gli altri alcooli, impiegai il sale ferrico che aveva trovato molto attivo sui prodotti della serie aromatica. Gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale, furono riscaldati alla stufa per 24 ore a 180°-185° in tubo chiuso. All'apertura di esso notai leggera pressione con sviluppo di un gas, che si accese a contatto

della fiamma e bruciava spandendo piccola quantità di fumi acidi (cloruro di etile). Nel tubo su alcuni tratti delle pareti trovai uno scarsissimo deposito solido nerastro e inoltre due strati di liquido, uno inferiore rosso oscuro di poco più di un cm. di altezza e l'altro superiore, alto quattro volte il precedente, di colorito giallo rossastro, che separai per mezzo di un imbuto a rubinetto: il primo era soluzione acquosa di cloruro ferroso, contenente poco sale ferrico, il secondo incominciò a distillare a circa 20°, dando odore aldeidico, ne passò circa metà tra 35°-50° e un po' meno tra 50°-80° con fermata a 80°. Rimase uno scarso residuo colorato in rosso bruno, che decantai in palloncino piccolissimo e distillai: riuscii così a raccogliere 3 o 4 gocce di liquido sino a 110°, di odore di paraldeide e il resto si rigonfiò, sviluppando acido cloridrico e si rapprese col raffreddamento. La frazione raccolta tra 35°-50° era in gran parte etere, difatti trattata con acqua diminuì poco di volume — ma quest'acqua di lavaggio diede con nitrato d'argento ammoniacale la reazione aldeidica; la frazione raccolta tra 50°-80° ridistillata fornì quasi esclusivamente alcool. Il rendimento in etere fu di circa il 40 %, e si formarono piccole quantità di cloruro d'etile, aldeide acetica e paraldeide, con riduzione del sale ferrico in ferroso.

3° *Con solfato stannoso.* — Reynoso non studiò l'azione di questo sale. Io ho trovato in questa e nelle altre ricerche seguenti ch'esso è uno degli agenti più energici nel provocare l'eterificazione.

Gr. 10 di alcool furono riscaldati con gr. 1 di sale a 175°-185° per 24 ore in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione, il sale era di colorito bianco sporco e il liquido incoloro, e, decantato, ne distillò poco più di un terzo sino a 50° e il resto sino a 85°. Da queste due frazioni separai l'etere nel modo predetto: rendimento 30°-35° %. Il solfato stannoso rimase quasi inalterato.

4° *Con cloruro di zinco.* — Quest'azione in presenza di grande quantità di sale è stata descritta fin dal 1839 da Masson, che ottenne a 130° l'etere ordinario e a misura che la temperatura si

elevava altri prodotti a punto d'ebollizione sino a 220°. Non fu studiata da Reynoso.

Io ho voluto impiegare il sale nel rapporto di 1 : 10 per confrontarne il comportamento con quello del cloruro ferrico e del solfato stannoso; e riscaldando per il medesimo tempo e alla stessa temperatura riottenni l'alcool del tutto inalterato.

Preparazione dell'etere etilico
con metodo continuo per l'azione dei sali.

Impiegai per queste ricerche il solfato di rame e il solfato stannoso.

a) Col solfato di rame feci uso di due tubi di vetro contenenti sale anidro, lunghi ciascuno cm. 50, comunicanti tra di loro ad un'estremità e riscaldati alla solita stufa ad olio a 205° ovvero a 240°, e vi feci circolare una lenta corrente di vapori di alcool etilico, che passavano poi per un refrigerante munito di collettore, al quale era anche attaccato un azotometro Schiff, per raccogliere i gas.

A 205° ottenni scarsissima quantità d'etere, a 240° un po' di più, assieme ad aldeide acetica e riduzione parziale del sale; ma non si formò etilene o altro gas infiammabile.

Col solfato stannoso feci uso di un pallone contenente gr. 50 del sale e riscaldato a bagno d'olio a 210°-220, per mezzo di un imbuto a rubinetto vi faceva gocciolare lentamente cc. 50 di alcool e raccoglieva i prodotti liquidi e gassosi della reazione nel modo sopra descritto. Inoltre ritornai a far gocciolare una seconda volta nelle medesime condizioni il liquido raccolto, per aumentare il rendimento dei nuovi prodotti. Osservai che durante il processo si sviluppava un gas e più abbondantemente quando si arrestava o rendeva molto lento lo sgocciolamento dell'alcool; esso bruciava con fiamma luminosa, veniva assorbito completamente dall'acqua di bromo e non dava precipitato gorgogliando in una soluzione di cloruro ramoso ammoniacale: era etilene, ne ottenni circa due terzi di litro. Del liquido raccolto con la distillazione frazionata riuscii a separare soltanto 3 cc. di etere, il resto era alcool inalterato. Nell'acqua dell'azotometro constatai per mezzo della solu-

zione di nitrato di argento ammoniacale la presenza di aldeide acetica.

Con tutti e due i sali sono riuscito quindi ad ottenere l'etere etilico anche a pressione ordinaria; ma lo scarso rendimento non rende i metodi di alcuna utilità pratica. Essa si potrà forse raggiungere facendo uso di un autoclave opportuno nel quale si possa lasciare a contatto del sale stannoso a 200° l'alcool e poi distillare il prodotto, aggiungere nuovo alcool e ridistillare e così via alternativamente.

Influenza della presenza di alcuni sali inorganici nella preparazione dell'etere etilico per mezzo dell'acido solforico.

Eseguii quest'esperienze impiegando nelle medesime condizioni o acido solforico soltanto puro o del commercio, o il medesimo acido in presenza di solfato stannoso o di cloruro ferrico.

Mescolava gr. 306 di acido solforico [1] con gr. 170 di alcool a 90 % in un pallone di due litri, riscaldava a 140°-143° e, mentre del prodotto distillava, faceva gocciolare ancora gr. 170 × 4 di alcool in modo da conservare sempre costanti il livello del liquido nel pallone e la temperatura. In un'ora e mezza tutto l'alcool si era versato e dopo altra mezz'ora cessava di passare del liquido, sempre alla temperatura indicata.

Per ottenere risultati paragonabili lavava il prodotto della reazione sempre una prima volta con cc. 435 di acqua e una seconda volta con cc. 155 [2] e quindi lo pesava.

Impiegando uno dei due sali, ne aggiungeva gr. 5 al medesimo miscuglio di acido solforico e di alcool e operava per tutto il resto nel modo descritto. Dirò subito che mentre con l'acido soltanto la mescolanza incominciava a distillare a 138°-140°, in presenza di solfato ferroso incominciò invece a 130°.

Terminata la prima preparazione aggiungeva al residuo del pal-

[1] Boullay, Journ. d. Pharm. I, 97 e S. Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, II Aufl. 5.

[2] Queste acque di lavaggio trascinavano assieme all'alcool discreta quantità d'etere, che ho poi separato per distillazione, senza però tenerne conto nel computo.

lone altri gr. 170 di alcool e, riscaldando sempre a 140-148°, faceva gocciolare ancora gr. 170 × 4 di alcool nelle condizioni predette, raccogliendo a parte il prodotto che distillava e lavandolo come sopra. I risultati di queste due serie di esperienze si trovano riportati nelle colonne " 1ª e 2ª preparazione „ delle due tavole che seguono; i numeri del rendimento indicano grammi.

I.

Acido solforico puro, d. 1841, gr. 306 [1]
alcool 90 %, gr. 850.

Sostanze impiegate	Rendimento in etere	
	1ª preparazione	2ª preparazione
Acido soltanto. . . .	340	non fu eseguita
	325	265
„ più solfato stannoso	356	313
	345	315
„ „ cloruro ferrico .	355	295
	325	305

(1) Le prime esperienze di questa tavola in tutte e due le preparazioni furono eseguite da me, le seconde dal Signor Matteo Comella, praticante del laboratorio, e da lui pure quelle della seconda tavola.

II.

Acido solforico commerciale, d. 1810, gr. 306
alcool 90 % gr. 850.

Sostanze impiegate	Rendimento in etere	
	1ª preparazione	2ª preparazione
Acido soltanto.	305	297
„ più solfato stannoso	320	305
„ „ cloruro ferrico .	315	305

Quantunque quest'esperienze siano poche e le differenze ottenute potrebbero quasi rientrare nei limiti di errori sperimentali, avendo curato la massima scrupolosità nell'esecuzione ed ottenuto due diversi sperimentatori risultati concordanti nel medesimo senso, credo si possa concludere che la presenza di quei due sali inorganici aumenti veramente il rendimento in etere, ma in piccola quantità.

Alcool etilico e ioduro d'etile.

Dieci centimetri cubici di alcool a 98 % e d'ioduro di etile furono riscaldati a 140°-148° per circa 3 ore in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione: si trovarono due stati di liquido, di cui il superiore, molto sottile e poco colorato, era acqua contenente un po' di alcool; e l'inferiore il miscuglio di alcool e dell'ioduro inalterato *senza alcuna traccia di etere.*

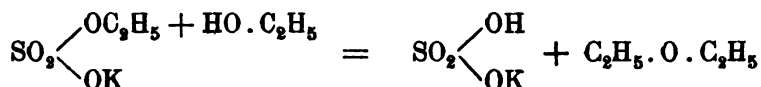
Quindi la reazione di doppio scambio che avviene molto facilmente sotto 100° con gli alcoolati alcalini, come trovò Williamson, non si compie invece a 140° se s'impiega alcool soltanto.

Alcool etilico e solfato etilico-potassico.

Eseguii due esperienze una a 140°-148° e l'altra a 180°-185°.

1.° Gr. 15 di alcool distillato sul sodio e altrettanto in peso di solfato etilico potassico furono riscaldati per circa 3 ore a 140°-148° in tubo chiuso. All' apertura di esso nessuna pressione: si trovò tutto rappreso in una bellissima massa bianca cristallina, solubile in acqua e *non si ottenne alcuna traccia d'etere.*

Analogamente all' esperienza precedente, alla temperatura alla quale avviene l'eterificazione dell'alcool etilico per mezzo dell'acido solforico, non si compie dunque il doppio scambio:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OK\end{matrix} + HO.C_2H_5 = SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OK\end{matrix} + C_2H_5.O.C_2H_5$$

col quale Williamson spiegava quel meccanismo d'etereficazione.

2.° Riscaldai i due corpi col medesimo rapporto in tubo chiuso a 180°-185° per 14 ore: all'apertura trovai debolissima pressione con sviluppo di un po' di gas, che a contatto della fiamma bruciava, e nel tubo un liquido di colorito giallo chiaro, assieme ad un sale molto ben cristallizzato in aghi. Il liquido distillò quasi a metà sino a 50° e l' altra metà sino a 81° con sosta tra 78°-81°: queste due porzioni trattate nel solito modo fornirono etere ed alcool quasi a parti uguali.

Il sale, spremuto tra carta e disseccato all' aria, riscaldato su lamina di platino, fuse sviluppando vapori acidi, ma non bruciò, si sciolse ma non molto facilmente nell' acqua e la soluzione aveva reazione fortemente acida: era solfato acido di potassio.

Bisogna quindi riscaldare sino a 180°, e per parecchie ore, per ottenere parzialmente la reazione predetta.

Riassumendo i quattro sali cimentali sull' alcool etilico si comportano come sul metilico, ma con rendimento maggiore per i tre attivi. L' eterificazione si può ottenere anche a pressione ordinaria, purchè la temperatura sia sempre di 200° e più; ma procede molto lentamente e a differenza che in tubo chiuso col solfato stannoso si ottiene anche un po' di etilene.

Il rendimento in etere nella preparazione per mezzo dell' acido solforico aumenta di poco se all' acido si aggiunge circa $\frac{1}{60}$ del suo peso di cloruro ferrico o di solfato stannoso.

Alla temperatura di 140°, alla quale avviene tale processo, nè l'ioduro di etile, nè il solfato etilico-potassico agiscono sull'alcool.

III.

Alcool propilico.

1.° *Con solfato di rame.* Impiegai per gr. 10 di alcool in un'esperienza gr. 10 di sale anidro e in un'altra gr. 0,5 e riscaldai in tubo chiuso a 190°-200° per 72 ore. Ottenni circa il 55 % di etere nel primo caso e piccolissima quantità nel secondo, tanto che difficilmente, per il punto d'ebollizione vicino, riuscì a separarlo dall'alcool rimasto in grandissima parte inalterato; nessuna traccia di propene o altro di notevole.

2.° *Con cloruro ferrico.* Riscaldai al solito gr. 10 di alcool con gr. 1 di sale a 195°-205° per 24 ore. Mescolando i due corpi si sviluppa calore, fatto che constatai con altri alcooli. All'apertura del tubo nessuna pressione. Trovai il liquido leggermente rossastro e in fondo ad esso il sale che conteneva qualche cencio di sostanza nera e un altro liquido denso oscuro: questo, separato per mezzo d'imbuto a rubinetto era acqua satura di cloruro ferroso. Il resto fu lavato con acqua per asportarvi l'alcool propilico rimasto inalterato, disseccato su cloruro di calcio e distillato. Incominciò a bollire a 42°, ma la temperatura salì rapidamente e tra 85°-91° passò tutto. Le prime gocce raccolte erano cloruro di propile, il quale bolle a 44°. Difatti bruciato con calce fornì cloro. Il sale era in gran parte allo stato ferroso. Rendimento in etere di circa il 45 %.

3.° *Con solfato stannoso.* Operai nelle proporzioni e condizioni dell'esperienza precedente. All'apertura del tubo trovai leggerissima pressione con sviluppo di piccola quantità di gas che brucia. Trattando il prodotto come sopra ottenni pure il 45 % d'etere propilico. Questo metodo di preparazione però è preferibile, perchè fornisce subito prodotto puro.

4.° *Con cloruro di zinco.* Esperimentando nelle condizioni sudette riottenni tutto l'alcool inalterato.

Riassumendo, il comportamento dei quattro sali sull'alcool propilico è identico a quello dell' etilico; e la differenza nel rendimento è scarsa e difficilmente apprezzabile.

L'etere propilico ricadendo sul sodio rimane inalterato. Bolle a 90°-91.

Sono questi i soli eteri coi quali per mezzo dell'acido solforico si può ottenere la preparazione continua, come dimostrarono Norton e Prescott [1]; questo fatto coincide con l'altro che a partire dai termini a 4 atomi di carbonio i punti d'ebollizione degli eteri sono superiori a quelli degli alcooli corrispondenti e sempre in maniera crescente col numero degli atomi di carbonio [2], come mostra la seguente tavola :

Alcooli		Eteri	Differenza nel p. e.
metilico p. e.	66°	— 23°,65	— 89°,65
etilico	78 ,4	+ 34 ,97	43 ,43
propilico	97 ,4	90 ,7	6 ,7
butilico normale	117 ,5	140 ,5	+ 23 ,0
isobutilico	108 ,4	122 ,5	14 ,1
isoamilico	131 ,6	172	41 ,4
eptilico normale	175 ,5	260	84 ,5
ottilico "	195 ,5	287	91 ,5
cetilico	344	superiore a 350° [3]	—

e nella serie aromatica:

benzilico	206°	296°	+ 90°
p. cuminico	246	circa 350	—

Similmente a partire da questo limite sino a tutti i termini su-

(1) American chem. Journ. 6, 243.

(2) Nel trattato di Richter-Anschutz I, Band (VIII Aufl.), pag. 189 è detto erroneamente " Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole ".

(3) Fridau ne aveva dato il p. e. 300° che io ho corretto. Si vegga il capitolo sull'alcool cetilico.

periori, il nuovo metodo di preparazione degli esteri, che io descrivo, per mezzo dei sali inorganici, è preferibile agli altri finora conosciuti per facilità, rapidità di esecuzione e rendimento, come vedremo nel corso di questa memoria.

IV.

Alcool butilico normale.

1.° *Con solfato di rame.* Riscaldai alla solita stufa ad olio a 195-205° per 48 ore due tubi chiusi contenenti per gr. 10 di alcool uno lo stesso peso di sale anidro e l'altro gr. 0,5.

All'apertura di essi nessuna pressione. Nel primo notai piccola quantità di fiocchi nerastri, che ne tapezzavano le pareti; trattai tutto con acqua, separai l'olio per mezzo di un imbuto a rubinetto [1], lo filtrai su carta asciutta e lo distillai. Passato l'alcool butilico, rimasto inalterato, la temperatura salì alquanto rapidamente al di sopra di 118° e tra 135-142° si raccolse un po' più della metà del prodotto.

Dal secondo tubo invece ottenni piccolissima quantità di etere, e il resto alcool inalterato.

2.° *Con cloruro ferrico.* Riscaldai nelle solite condizioni a 195-205° per 24 ore gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale. All'apertura del tubo nessuna pressione. Il prodotto conteneva una sostanza bianco-sporca cristallizzata in gran parte in aghi con qualche cencio nero e un liquido di colorito rosso-bruno intenso. Decantai tutto su un filtro, distillai il liquido e asciuttai la parte solida spremendola bene tra carta.

Liquido: incominciò a bollire a 74° e ne raccolsi circa un decimo tra 74-100°, cinque decimi tra 100-124° e quattro tra 124-142°. La prima porzione era cloruro di butile (p. e. 77°,6), difatti ridistillata bollì in gran parte a 74-79° e mentre non conteneva cloro ionico, bruciata con ossido di calcio diede abbondante precipitato

[1] Credo bene avvertire che bisogna ricorrere il meno possibile all'estrazione dei prodotti della reazione per mezzo di etere etilico, poichè si riesce difficilmente in seguito a separarlo del tutto degli altri esteri.

di cloruro d' argento. Le altre due frazioni, ridistillate a parte frazionatamente, fornirono alcool ed etere butilico nel rapporto sudetto.

Sostanza solida: presentò il seguente comportamento: era solubile completamente nell'acqua fredda, lasciando pochissimi fiocchi oscuri, che in gran parte si scioglievano per l' aggiunta d' acido cloridrico, e la soluzione acquosa non dava affatto precipitato nè colorazione con solfocianato potassico, mentre lo dava abbondantemente, di colorito bleu, con ferricianuro. L' analisi seguente dimostrò che era cloruro ferroso cristallizzato con due molecole di acqua.

Gr. 0,3342 di sostanza fornirono gr. 0,5712 di cloruro d' argento.

	trovato °/₀	calcolato per $FeCl_2 . 2H_2O$
Cl	42,28	43,55

La piccola differenza in meno sul trovato si deve attribuire ad una scarsa quantità di sostanza organica ch'essa conteneva, come mostra il risultato della seguente combustione, eseguita in presenza di spirale di argento:

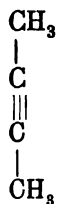
Gr. 0,9100 di sostanza fornirono gr. 0,0244 di CO_2.

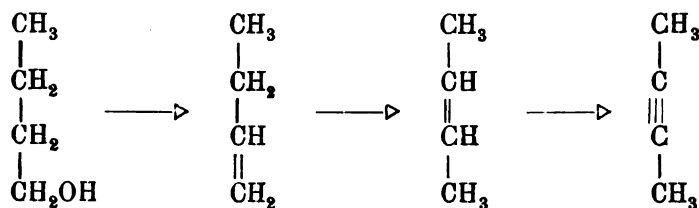
	trovato °/₀
C	0,73

Il comportamento del cloruro ferrico sull'alcool butilico è stato quindi identico a quello sugli altri alcooli, soltanto il sale si è ottenuto meglio cristallizzato e mancavano anche tracce di sale ferrico. È degno di nota poi il fatto che, malgrado la notevole formazione di cloruro di butile, il rendimento in etere fu inferiore che nel caso seguente.

3.° *Con solfato stannoso.* Riscaldai per 24 ore tra 165-205° gr. 2,3 d' alcool con gr. 0,23 di sale. All' apertura del tubo notai debole pressione con sviluppo di gas che bruciava a contatto della fiamma. Il prodotto e il gas avevano forte odore agliaceo. Il liquido decantato incominciò a bollire a circa 100°, poi la tempe-

ratura salì rapidamente e un po' meno della metà del prodotto distillò tra 100-125^0 e un po' più tra 125-143^0. Queste due frazioni, ridistillate, fornirono circa il 45 % di alcool e il 55 % di etere, che aveva perduto l' odore agliaceo. Si riscontrava esso semplicemente nelle prime due gocce raccolte vicino a 100^0, che non davano però precipitato con nitrato d'argento ammoniacale. Quantunque non sia riuscito ad isolare il prodotto, credo si debba attribuire alla formazione di tracce di metilacetilene:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

formatosi per la seguente trafila di reazioni secondarie, che accompagnano l'eterificazione:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ || \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ || \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

È noto difatti per le esperienze di Le Bel e Greene (1) che l' 1-butene tende a trasformarsi in isobutene; nel quale, trovandosi due idrogeni metinici vicini, per quello che ho detto avanti, avviene facilmente l'ossidazione in dimetilacetilene.

4.° *Con cloruro di zinco.* Riscaldando i due corpi nelle condizioni e proporzioni delle due esperienze precedenti riottenni l'alcool del tutto inalterato.

Riassumendo i quattro sali cimentati si comportano su quest'alcool come sui precedenti, aumenta soltanto un po' il rendimento in etere.

(1) Beilstein I, 230 (III aufl.) e Amer. Chem. Juorn. 2, 24.

L'etere butilico normale fu preparato la prima volta da Lieben e Rossi [1] per l'azione dell'ioduro di butile sul sodiobutilato: si formò assieme butilene.

Dobriner [2], ne ripetè la preparazione, e asserisce per questo e gli omologhi superiori che il rendimento è scarso, di circa il 25 %, e migliora un poco se si fa compire la reazione in tubi chiusi. Egli quindi tentò di prepararli per l'azione dei ioduri di alchili sull'ossido d'argento in grande eccesso, ma senza risultato.

Se si pensa poi al tempo e alla spesa che richiede la preparazione dell'ioduro dell'alchile, si comprenderà l'esattezza di quanto ho detto avanti, che cioè i metodi da me descritti in questa memoria da questo etere in poi sono di gran lunga più economici e pratici di tutti gli altri.

V.

Alcool isobutilico.

1.° *Con solfato di rame.* Riscaldai al solito a 195-205° per 48 ore in un tubo gr. 10 di alcool e altrettanto in peso di sale anidro e in un altro gr. 0,5 di sale per gr. 10 d'alcool. Nell'aprirli soltanto nel primo trovai leggera pressione, con sviluppo di gas il quale alla fiamma si accese. Trattai i prodotti con acqua, disseccai con cloruro di calcio gli olii che si separarono e distillai. Del liquido ricavato dal primo tubo ne passò un po' più della metà sino a 110° e un po' di più tra 115-125° e rimasero poche gocce per le quali la temperatura arrivò a salire sino a 140°. Le due pozzioni principali, ridistillate frazionatamente, fornirono alcool inalterato ed etere quasi a parti uguali.

Nel secondo tubo ottenni soltanto piccole quantità di etere.

Questo sale si comporta quindi sull'alcool isobutilico come sul butilico, con la differenza che si formano, assieme all'etere, piccola quantità d'isobutene e polimeri di esso.

(1) Bulletin d. la Societé chim. 19 (1873), 310.
(2) Loc. cit.

2.° *Con cloruro ferrico.* Riscaldai in tubo chiuso per 24 ore a 195-205° gr. 10 di alcool isobutilico con gr. 1 di sale. All'apertura del tubo notai leggera pressione con sviluppo di poco gas che bruciava, e, come per l'alcool butilico, il prodotto della reazione era costituito da un liquido colorato in rosso bruno e da un sale bianco sporco, che era anch' esso cloruro ferroso cristallizzato.

Il liquido incominciò a bollire a circa 60° e sino a 100° ne distillò circa un decimo; del rimanente metà passò sino a 105° e l'altra metà sino a 109° e rimase uno scarsissimo residuo solido, il quale, riscaldato ancora, si decompose con rigonfiamento. Disseccate queste tre frazioni sul cloruro di calcio e ridistillate frazionatamente la prima fornì poche gocce tra 65-72°: era cloruro d'isobutile (p. e. 68°,5), difatti non conteneva cloro ionico, ma bruciato con calce dava abbondante precipitato di cloruro d' argento; e la seconda e la terza diedero il 60 % di liquido p. e. 102-103° e il resto alcool inalterato p. e. 108-109°, senza alcuna traccia d'etere isobutilico.

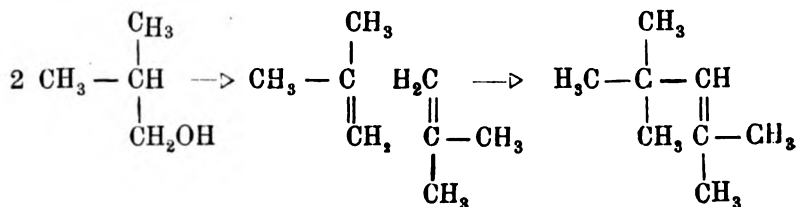
Il prodotto principale della reazione era diisobutene, di cui possedeva il punto d'ebollizione 102-103°.

All'analisi gr. 0,2531 di sostanza fornirono gr. 0,7948 di CO_2 e gr. 0,3284 di H_2O;

	trovato %	calcolato per C_8H_{16}
C	85,66	85,71
H	14,42	14,39

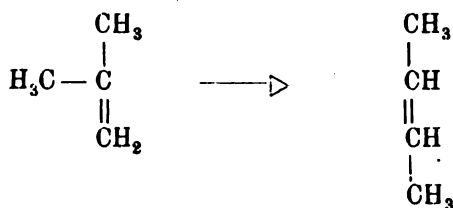
Decolorava rapidamente l' acqua di bromo e il permanganato potassico e si ossidava con facilità col miscuglio cromico, dando principalmente acetone ed acido trimetilacetico p. f. 35-36°.

Esso si era formato per la seguente trafila di reazioni:

$$2\ CH_3-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}} \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\|}{C}}}}\quad \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3}{\underset{\|}{H_2C}} \longrightarrow H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3}{\underset{\|}{CH}}$$

Quest'idrocarburo era stato ottenuto finora da Butlerow [1] per l'azione dell'acido solforico sul trimetilcarbinolo o sull'isobutene; e da Lermontoff [2] per quella dell'ioduro d'isobutile terziario sull'isobutene in presenza di ossido di calcio. Il metodo che ho trovato e specialmente quello con solfato stannoso, che descriverò qui appresso, è senza dubbio preferibile.

3.° *Con solfato stannoso.* Riscaldai i due corpi nelle proporzioni e condizioni dell'esperienza precedente.

All' apertura del tubo non trovai alcuna pressione, emanava leggiero odore agliaceo, dovuto anch' esso molto probabilmente alla formazione di tracce di dimetilacetilene $CH_3.C \equiv C - CH_3$; poichè Le Bel e Greene [3] osservarono pure la tendenza dell'isobutene a trasformarsi in butene simmetrico:

$$H_3C-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

il quale dà il metilacetilene, per la nota ossidazione. Trattai il prodotto della reazione con acqua, separai l' olio, lo disseccai su cloruro di calcio e lo distillai: incominciò a bollire a 90° e sino a 105° si raccolse circa il 65 % di prodotto e il resto sino a 108°, lasciando uno scarsissimo residuo a p. e. molto elevato. Le due frazioni raccolte, distillate frazionatamente, fornirono diisobutene p. e. 102-103° e alcool isobutilico inalterato p. e. 108-109°, nel rapporto sudetto.

4.° *Con cloruro di zinco.* Nelle condizioni delle due esperienze precedenti ho riottenuto l'alcool del tutto inalterato.

Ho fatto notare in altro sito di questa memoria il comporta-

(1) Bulletin de la Société chim. **27** (1877) 370.
(2) „ „ „ **29**, 370.
(3) L. c.

mento apparentemente eccezionale dell' alcool isobutilico rispetto ai sali, per cui si ottiene l' etere soltanto col solfato di rame, e al contrario il diisobutene con gli agenti più energici cloruro ferrico e solfato stannoso, e ne ho dato l'interpretazione.

L'etere isobutilico era stato preparato da Wurtz (1) per l'azione dell'ioduro d'isobutile nell'isobutilato potassico.

VI.

Alcool isoamilico.

Fu il primo alcool della serie alifatica che studiai e, perchè anche poco costoso, vi eseguii maggior numero di esperienze per fissare le migliori condizioni.

Il metodo per separare il prodotto ottenuto essendo sempre quello che ho descritto, mi limiterò ad esporre i risultati.

1.° *Alcool soltanto.* Lo riscaldai in tubi chiusi per ottanta ore a 195-205^0 e rimase inalterato.

2.° *Con solfato di rame anidro. a).* Lo feci ricadere per molte ore all'ebollizione a pressione ordinaria su molto sale, e rimase inalterato.

b) Ne preparai tubi chiusi contenenti per gr. 10 di alcool gr. 0,5 di sale e li riscaldai alla stufa a 195-205^0 per 48 ore: ottenni il 15 $^0/_0$ di etere e il resto alcool inalterato.

c) Riscaldai in tubi chiusi pesi uguali di alcool e di sale per 48 ore: ottenni il 60 $^0/_0$ di etere e il resto alcool inalterato.

d) Riscaldai i tubi, preparati come nell' esperienza precedente, a 200-224^0 per 96 ore: all'apertura di essi non notai alcuna pressione, in mezzo al prodotto trovai un po' di sostanza di aspetto carbonioso e tutto il liquido separato era etere isoamilico; riscaldando invece alla medesima temperatura soltanto per 20 ore ottenni circa il 40 $^0/_0$ di etere.

e) Riscaldai finalmente tubi, sempre con pesi uguali delle due sostanze, a 240-250^0 per 11 ore: nell'aprirli notai debole pressione

(1) Beilstein, I, 298 (III Aufl); Ann. Chim. Phys. [3], 42, 153.

e il gas che si sviluppò si accese a contatto della fiamma e spargeva odore di anidride solforosa; in mezzo al prodotto della reazione trovai delle scaglie carboniose, splendenti, assieme a discreta quantità di rame ridotto; ma il liquido, che separai col solito trattamento, era esclusivamente etere isoamilico. A questa temperatura quindi l'eterificazione avviene abbastanza rapidamente, mentre si formano assieme tracce di amilene e prodotti complessi d'ossidazione.

3.° *Con solfato di rame cristallizzato.* Riscaldai gr. 10 di alcool con gr. 2 di sale cristallizzato a 195-205° per 48 ore e riottenni tutto l'alcool inalterato. Vedremo invece che nella serie aromatica sia il sale anidro che quello idrato agiscono ugualmente.

4°. *Con cloruro ferrico. a).* Alcool gr. 10 e sale gr. 1. Ne preparai due tubi che riscaldai simultaneamente per 24 ore tra 195-205°. Nell'aprirli nessuna pressione nè sviluppo di gas. Con la distillaziona separai cloruro d'isoamile in piccola quantità p. e. 100-102°, alcool inalterato circa il 40 $^0/_0$ p. e. 130-134° ed etere circa il 50 $^0/_0$. Nessuna traccia di diisoamilene il quale, come è noto, bolle a 154-156°. Il cloruro ferrico al solito si era in gran parte ridotto in ferroso.

b) Alcool gr. 10 e sale gr. 2. Due tubi riscaldati come nell'esperienza precedente. Volendo ricercare se si fossero formati gli alcoolati, decantai il prodotto ottenuto attraverso un filtro asciutto (sul quale non rimase che cloruro ferroso contenente poco cloruro ferrico), e, senza trattare con acqua, distillai. Raccolsi maggiore quantità di cloruro d'isoamile, poco alcool e molto etere; ma invece di spingere la distillazione sino a secco, mi fermai quando ancora rimaneva un po' di liquido nel palloncino, lo filtrai a caldo rapidamente su filtro asciutto a riparo dell'umidità in un piccolo bicchiere e, dopo aver constatato che trattandone un poco con acqua la soluzione acquosa non conteneva nè ferro nè cloro, lo conservai nel vuoto su paraffina. Nulla cristallizzò anche dopo lunghissimo riposo e, lasciando evaporare sino a secco, rimase un residuo di colorito rosso bruno attaccaticcio, di aspetto resinoso, che non conteneva nè ferro nè cloro ionico, ma bruciato ne forniva tracce.

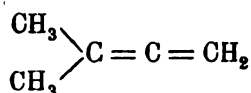
Sul filtro rimase un po' di sostanza solida rossa molto oscura che, spremuta bene tra carta e disseccata nel vuoto su paraffina, presentò il seguente comportamento: riscaldata su lamina di platino bruciava in buona parte con fiamma e lasciava un residuo il quale non si scioglieva nell'acqua, bensì nell'acido nitrico diluito, e questa soluzione conteneva ferro, ma non cloro; non si scioglieva nell'acqua nè a freddo nè all'ebollizione e nel solvente non si riscontrava nessuno di quei due elementi; si scioglieva viceversa quasi del tutto facendola bollire a lungo con acido nitrico diluito; ma non constatai sviluppo di alcool isoamilico, nella soluzione trovai ferro e cloro.

5.° *Con solfato stannoso.* Avendo constatato nelle esperienze con gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale che si formava in piccola quantità, oltre all'etere, una sostanza a punto d'ebollizione molto basso, ne eseguii altre nelle quali impiegai gr. 2 del sale per riuscire ad isolarla. Il riscaldamento a 195-205° durava al solito 24 ore. Il prodotto veniva filtrato rapidamente a riparo dell' umidità (evitando quindi il trattamento con acqua). Il sale, molto umido per acqua, restava tuttavia attaccato in gran parte alle pareti del tubo; spremuto tra carta e disseccato non bruciava ed era solfato stannoso, quasi del tutto inalterato.

Il liquido aveva reazione fortemente acida, incominciava a bollire a circa 35° e sino a 100° su gr. 20 di alcool si raccolsero circa 2 cc. di distillato, poi la temperatura salì rapidamente passando poco sino a 150° e il resto tra 160°-173° ed era etere senza alcuna traccia di diisoamilene; e se, come ho fatto col cloruro ferrico, invece di riscaldare sino a secco, se ne lasciava una frazione nel palloncino e si filtrava, col raffreddamento nel vuoto nulla cristallizzava; all'aria col lungo riposo si separava una gocciolina acquosa e qualche fiocco di colore bruno: il liquido etereo sovrastante conservava la reazione acida, ma agitandone un po' con acqua, la soluzione acquosa non dava precipitato con cloruro di bario. Se però se ne bruciava un'altra porzione in presenza di carbonato sodico secco, si scioglieva quindi in acqua e si acidificava con acido nitrico, questa soluzione conteneva scarsa quantità di acido solforico, ma niente stagno, il quale si trovava invece in

piccola quantità nella gocciolina acquosa e nei fiocchi che si erano separati.

La frazione raccolta al di sotto di 100°, proveniente da quattro preparazioni, fornì un liquido incoloro a p. e. costante 40°, di odore fortemente agliaceo. Esso era α-dimetilallene (3 metil-1-2 butandiene):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C = C = CH_2$$

di cui aveva il punto d'ebollizione.

Difatti gr. 0,2243 di sostanza fornirono gr. 0,7253 di CO_2 e gr. 0,2398 di H_2O:

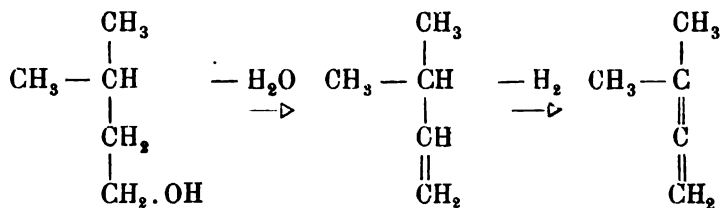
	trovato °/₀	calcolato per C_5H_8
C	88,19	88,24
H	11,88	11,76

Decolorava rapidamente il bromo e la soluzione di permanganato potassico, non dava precipitato con nitrato d'argento ammoniacale e ossidato con miscuglio cromico dava principalmente acido acetico, acido formico ed acetone.

Quest'idrocarburo era stato preparato finora da Albitzky [1] per azione della potassa alcoolica sul bromotrimetiletilene; e da F催orsky [2] riscaldando isopropilacetilene$(CH_3)_2CH.C:CH$, ovvero bromuro di trimetiletilene $(CH_3)_2.CHBr.CHBr.CH_3$ con potassa alcoolica. Il metodo di preparazione che io ho trovato è preferibile, e il rendimento, che per ora possiamo dire scarso, aumentando ancora la quantità del sale o la temperatura della reazione migliora.

In altra parte di questa memoria ho mostrato ch'esso si produce per la seguente trafila di trasformazioni:

(1) Beilstein III Aufl., I, 131.
(2) " " " ; Berichte XX, 783 Ref.

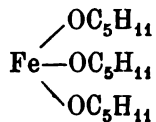
$$CH_3-\underset{\underset{\underset{CH_2.OH}{|}}{\underset{CH_2}{|}}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{\underset{CH}{|}}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}} \xrightarrow{-H_2} CH_3-\underset{\underset{\underset{CH_2}{\|}}{\underset{C}{\|}}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}$$

Impiegando gr. 1 di sale su gr. 10 di alcool la reazione si compie allo stesso modo, soltanto è inferiore il rendimento in etere— se ne ottenne circa il 60 % — e in dimetilallene.

6° *Con cloruro di zinco fuso.* — Con questo sale eseguii tre esperienze, impiegando per gr. 10 di alcool gr. 1, o gr. 2, o gr. 10 di sale e riscaldando per 24 ore a 195°-205°. Nella prima e nella seconda riottenni l'alcool del tutto inalterato, quindi a parità di condizioni di cloruro di zinco sino al 20 % si mostra un desidratante meno energico anche del solfato di rame anidro. Nella terza esperienza trovai nel tubo come prodotto della reazione due strati di liquido, di cui il superiore, due terzi dell'intero, giallo chiaro, limpido e scorrevole; e l'inferiore giallo oscuro, denso e torbido contenente in seno qualche gocciolina oscura. Decantai tutto, lavai una volta con acqua, disseccai su cloruro di calcio l'olio separatosi e lo distillai. A circa 60° incominciò a bollire, ma la temperatura salì continuamente e alquanto rapidamente senza alcuna sosta sino a 260° e, per quanto abbia tentato, non sono riuscito con la distillazione frazionata a separare alcun prodotto a punto d'ebollizione costante.

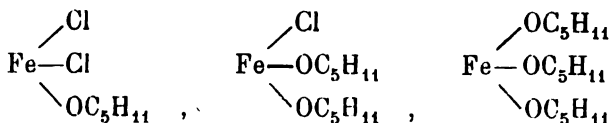
7° *Con cloruro d'isoamile.* — Riscaldai in tubo chiuso gr. 10 di alcool con gr. 2 di cloruro d'isoamile p. e. 100°-101° per 24 ore e a 195°-205°. Riottenni i due prodotti impiegati del tutto inalterati, senza alcuna traccia d'etere.

Decomposizione del calore degl'isoamilati ferrici.

Tentai di preparare l'isoamilato:

$$Fe\begin{matrix} \diagup OC_5H_{11} \\ -OC_5H_{11} \\ \diagdown OC_5H_{11} \end{matrix}$$

col metodo usato da Grimaux [1] per l'etilato ferrico, sciogliendo cioè una molecola di $FeCl_3$ in alcool isoamilico assoluto e aggiungendovi la soluzione isoamilica di tre molecole d'isoamilato sodico: si formò subito un precipitato biancastro di cloruro sodico e la soluzione divenne rosso-oscura; ma non tutto il cloro fu precipitato, anche riscaldando all'ebollizione, e rimase una parte d'isoamilato sodico inalterata; difatti filtrato nel vuoto il liquido, agitandolo con acqua, questa acquistò reazione alcalina e molto cloro ionico. Col riposo anche prolungato si depositò soltanto un altro po' di cloruro sodico, e, pure concentrando la soluzione, scacciando un po' del solvente, non riuscii ad ottenere alcun prodotto nuovo cristallizzato.

Pensai allora d'utilizzare questa soluzione di alcoolati ferrici per istudiarne il loro comportamento rispetto all'azione del calore. Scacciato a bagno di lega tutto il solvente, sovrariscaldai il residuo di colorito rosso oscuro, sino a 240°: non ottenni alcuna traccia d'etere isoamilico, il quale bolle a 170°. È da escludere quindi ch'esso si possa formare per decomposizione degli alcoolati:

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\OC_5H_{11}\end{cases}, \quad Fe\begin{cases}Cl\\OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\end{cases}, \quad Fe\begin{cases}OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\\OC_5H_{11}\end{cases}$$

che, è da ritenere, si saranno formati nel doppio scambio.

Riassumendo i quattro sali si comportano sull'alcool isoamilico come su quelli normali studiati, eccetto il solfato stannoso che, oltre l'etere, dà piccola quantità di dimetilallene.

Il rendimento in etere va sempre aumentando col crescere del peso molecolare dell'alcool.

È interessante il fatto che il cloruro d'isoamile con la concentrazione di 2 : 10 a 200° non esercita azione sull'alcool isoamilico, segnando esso una grande differenza col comportamento del cloruro ferrico.

(1) L. c.

Per decomposizione col calore degl' isoamilati di ferro non si forma etere isoamilico.

L'etere isoamilico si purifica facilmente per ripetute distillazioni frazionate, ovvero facendolo ricadere in presenza di pezzettini di sodio e in corrente d'idrogeno. Bolle a 172⁰. Era stato preparato da Wurtz (1) e da Ferkin (2) col metodo di Wiallamson.

VII.

Alcool eptilico normale.

Ho detto avanti che a partire da questo termine l'eterificazione avviene con grande facilità facendo ricadere l'alcool col sale a pressione ordinaria.

Anche in questo caso non con tutti i sali avviene il fenomeno e tra gli attivi si trovano delle notevoli differenze.

L'alcool impiegato proveniva dalla Fabbrica di Kahlbaum e bolliva a 175⁰-176⁰.

1° *Con solfato di rame anidro.* — *a*) Versai in un palloncino gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e riscaldai a bagno d'olio per 4 ore. Quando il liquido incominciò a ricadere sentii crepitio e osservai nella canna del refrigerante qualche gocciolina d'acqua, che si era eliminata, e che lo provocava. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione era di colcrito bruno e conteneva pochi fiocchi neri in sospensione: trattai con acqua, filtrai su carta asciutta l'olio separatosi e distillai: ne raccolsi circa metà tra 170⁰-240⁰ e l'altra metà tra 240⁰-263⁰.

Queste due frazioni, ridistillate frazionatamente, forniscono 50 % d'etere p. e. 260⁰ e altrettanto di alcool inalterato.

b) Gr. 5 di alcool e gr. 5 di sale, messi a ricadere ugualmente per 4 ore, si comportarono come nel caso precedente e il prodotto della reazione fornì poco più del 50 % di etere e il resto alcool inalterato.

A differenza quindi dei primi termini alifatici, la presenza di

(1) Jahrb. d. Chemie, 1856, 564.
(2) Journ. pr. Ch. [2], 31, 513.

un eccesso di sale non ha accelerato molto la velocità d'eterificazione.

2° *Con cloruro ferrico.* — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci ricadere all'ebollizione per 2 ore. Avvenne subito l'eliminazione d'acqua col crepitio e il liquido e il deposito salino diventarono di colorito bruno. Dopo raffreddamento decantai il liquido, evitando la caduta delle goccioline d'acqua e lo distillai. Scacciata l'acqua, che trascinò un po' d'olio contenente cloro non ionico (cloruro d'eptile p. e. 160°) la temperatura salì rapidamente e raccolsi un po' più della metà tra 170°-240°, e un po' meno tra 240°-263°. Queste due frazioni ridistillate fornirono circa il 40 % d'etere eptilico e il resto alcool inalterato.

3° *Con solfato stannoso.* — Impiegai pure gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci bollire per 2 ore. Tutto procedette come nel caso precedente, soltanto il liquido si colorò in giallo e, decantato e distillato, fornì 35 % di etere e il resto alcool inalterato.

4° *Con cloruro di zinco fuso.* — Eseguii tre esperienze con proporzioni diverse.

a) Gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale all'ebollizione a ricadere per 3 ore: riottenni l'alcool del tutto inalterato.

b) Gr. 4 di alcool e gr. 1,40 di sale a ricadere all'ebollizione per 5 ore: riottenni gran parte dell'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura arrivò a salire sino a 208°, accennando che in queste condizioni è avvenuta forse in piccolissima parte l'eterificazione.

c) Gr. 2 di alcool e gr. 3 di sale a ricadere per 4 ore. Trattai poscia il prodotto della reazione con acqua, separai l'olio e lo distillai: incominciò a bollire a 90° con breve sosta tra 92°-97° e assieme a poca acqua passò un olio che scolorava l'acqua di bromo; poscia la temperatura salì rapidamente sino a 170° e tra 173°-176° distillò tutto il rimanente. Nessuna traccia di etere. La piccola frazione raccolta tra 92°-99°, ridistillata, segnò la temperatura 97°-99°: era eptene.

Il medesimo miscuglio, riscaldato soltanto a bagno maria per 8 ore, ridiede tutto l'alcool inalterato.

5° *Con solfato di zinco.* — Feci bollire per $4^h 30'$ gr. 3 di alcool con gr. 1 di sale cristallizzato e polverizzato: riottenni tutto l'alcool inalterato.

6° *Con cloruro stannoso.* — *a*) Gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale riscaltati all' ebollizione per 2 ore: riottenni pure l'alcool inalterato.

b) Siccome questo sale eterifica l'alcool ottilico, volli studiare se alla temperatura d' ebollizione di quest' alcool avveniva l' eterificazione. Riscaldai quindi il miscuglio nei rapporti sudetti per 4 ore a 196° in tubo chiuso: nove decimi del prodotto della reazione passarono tra 170° - 185°, poi la distillazinne divenne lentissima, mentre la temperatura salì rapidamente sino a 247° e si raccolsero poche gocce. Rimase nel palloncino un residuo solido, in parte carbonioso perchè si spinse troppo il riscaldamento: esso si disciolse in parte in acqua, dando con cloruro mercurico la reazione dei sali stannosi.

Dunque anche a quella temperatura e sotto pressione, che suole rendere più facili queste reazioni, dopo 4 ore non si hanno che tracce di etere, mentre l'alcool ottilico, come vedremo, vien bene eterificato.

7° *Con solfato ferroso ammonico.* — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 1 di sale cristallizzato e polverizzato e feci bollire per 4 ore: riottenni l' alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 205°.

Anche in tubo chiuso il medesimo miscuglio, riscaldato a 196° per 4 ore, fornì l'alcool inalterato. Vedremo pure che questo sale eterifica invece l'alcool-ottilico.

Riassumendo, dei sette sali dei quali ho studiato l' azione su questo alcool a pressione ordinaria e alla temperatura d' ebollizione agiscono come eterificanti il solfato di rame anidro, il solfato stannoso e il cloruro ferrico; non lo eterificano il cloruro stannoso (o molto lentamente) il solfato ferroso ammonico e il solfato di zinco.

L' etere eptilico per il suo punto d' ebollizione, che ho trovato 260°, molto distante da quello dell' alcool, si può purificare molto facilmente per ripetute distillazioni.

Se si fa ricadere sul sodio anche in corrente d'idrogeno viene lentamente decomposto in eptane e aldeide eptilica, quindi si abbassa il punto di ebollizione e il prodotto acquista la reazione aldeidica col nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con un po' di potassa, che prima non aveva.

Quest'etere era stato preparato da Dobriner [1] per l'azione del cloruro d'eptile sull'eptilato sodico.

VIII.

Alcool ottilico normale.

Lo studio di quest'alcool è molto istruttivo, perchè dimostra chiaramente come vada aumentando a grado a grado la sensibilità degli alcooli rispetto ai sali col crescere della grandezza della molecola.

Ho eseguito su di esso parecchie esperienze e sempre a pressione ordinaria.

1° *Con solfato di rame anidro.* — Feci bollire gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere a bagno d'olio per 4 ore. Notai subito il solito crepitio caratteristico dell'eliminazione di acqua. Dopo raffreddamento trattai con acqua il prodotto della reazione, che era di colorito oscuro, filtrai su carta asciutta l'olio separatosi e lo distillai. Passò piccola quantità di liquido tra 195°-270°, poscia la temperatura salì rapidamente a 282° e sino a 284° distillò tutto il prodotto, lasciando nel palloncino uno scarsissimo residuo oscuro. Queste due frazioni, ridistillate, fornirono quasi esclusivamente etere ottilico p. e. 284°.

Si ebbe quindi rendimento quasi teorico, mentre con l'alcool eptilico si raggiunse il 50 %.

Impiegando un peso uguale di alcool e di sale e facendo bollire per lo stesso tempo ottenni i medesimi risultati.

2° *Col cloruro ferrico.* — Riscaldai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere all'ebollizione per 2^h, 40'. Ottenni assieme a pic-

(1) L. c.

cola quantità di cloruro di ottile, il 40 % circa di etere ottilico e il resto alcool inalterato.

3° *Con solfato stannoso.* — Con le medesime proporzioni di prodotti e durata d'ebollizione dell'esperienza precedente ottenni il 55 % circa d'etere e il resto alcool inalterato.

4° *Con cloruro di zinco.* — Eseguii esperienze con diverse quantità dei due prodotti:

a) Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool con gr. 0,3 di sale per 4 ore e riottenni l'alcool inalterato.

b) Impiegai per gr. 3 di alcool gr. 1 del sale e feci bollire per 4 ore: trattando il prodotto della reazione con acqua e distillando l'olio separatosi, ottenni una porzione principale, circa tre quinti, che distillò tra 120°-130°, e ridistillata passò a 125° ed era octene; poi la temperatura salì rapidamente e sino a 198° raccolsi circa un quarto del liquido, che conteneva octene assieme con alcool, e rimase una piccola porzione di liquido che bollì irregolarmente al di sopra di 190°; ma nessuna traccia di etere.

c) Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool e gr. 3 di sale per 5 ore; l'olio separato col lavaggio con acqua distillò tra 122°-125° in massima parte e rimase nel palloncino circa un quarto il liquido, che passò irregolarmente senza alcun'altra fermata sino a 360°. Anche in queste condizioni si formò quindi octene, assieme a piccole quantità dei suoi polimeri.

5° *Con solfato di zinco.* — Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool con gr. 0,3 di sale cristallizzato e polverizzato per 2 ore e riottenni l'alcool inalterato.

Nelle esperienze descritte i due alcooli eptilico e ottilico si sono comportati analogamente rispetto ai sali impiegati, eccetto differenze nel rendimento. Nei due saggi seguenti si comportano invece in modo diverso.

6° *Con cloruro stannoso.* — *a*) Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci bollire a ricadere per 2h 40′. Avvenne subito eliminazione di acqua con crepitiò. Dopo raffreddamento decantai il li-

quido e lo distillai: ottenni il 50 % di alcool inalterato e 50 % di etere p. e. 284°.

b) Volli vedere se riscaldando questo miscuglio soltanto sino a 176°, temperatura d'ebollizione dell'alcool eptilico, fosse avvenuta eterificazione. Difatti dopo 4 ore di riscaldamento a bagno d'olio a 176° ottenni circa il 30 % di etere ottilico e il resto alcool.

7° *Con solfato ferroso ammonico.* — *a*) Impiegando per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale e facendo ricadere per un'ora e mezza riottenni l'alcool inalterato.

b) Impiegando invece per gr. 3 di alcool gr. 1 del sale e facendo bollire a ricadere per 4^h 30′ ottenni un terzo del liquido come alcool inalterato e due terzi di etere p. e. 284°.

c) Riscaldando un miscuglio preparato come nel caso precedente soltanto sino a 176° a bagno d'olio per 4 ore ottenni circa il 35 % di etere.

8° *Con cloruro rameico.* — *a*) Impiegai per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale cristallizzato e feci bollire per 1^h 40′: decantato il liquido riottenni la massima parte dell'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 220°.

b) Impiegando invece per gr. 3 di alcool gr. 1 di sale e facendo ricadere per 3^h, 40′ ottenni circa il 20 % di etere.

A differenza quindi del solfato, il cloruro rameico eterifica molto lentamente l'alcool ottilico.

9° *Con cloruro di magnesio.* — Riscaldando all'ebollizione gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale per 2 ore riottenni l'alcool inalterato.

10° *Con cloruro di alluminio.* — Impiegando al solito per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale e facendo bollire a ricadere per 2^h 40′ riottenni l'alcool inalterato; soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 205°.

Vedremo che anche rispetto agli alcooli aromatici il cloruro di alluminio si mostra poco energico nell'eterificarli.

11° *Con solfato di nichel.* — Nel solito rapporto di gr. 3 : 0,3 di sale a ricadere per 1^h 40′ l'alcool rimase inalterato.

Riassumendo quindi, eterificano con una certa rapidità l'alcool ottilico all'ebollizione a pressione ordinaria e anche nel rapporto di 1 : 10 di alcool, il solfato di rame anidro, il cloruro ferrico e il solfato stannoso; più lentamente e con maggiore quantità di sale il cloruro stannoso, il solfato ferroso ammonico e il cloruro rameico; non l'eterificano invece il solfato di nichel, di zinco e i cloruri di magnesio e di alluminio.

In tutte le reazioni positive l'alcool ottilico si mostra nettamente più sensibile all'azione dei sali dell'eptilico.

L'etere ottenuto coi varî processi si purifica molto facilmente per ripetute distillazioni frazionate. Ne ho trovato il punto d'ebollizione superiore a quello dato finora, cioè 286-287. Se si fa ricadere sul sodio, anche in corrente d'idrogeno, subisce in piccolissima parte la decomposizione in octene e aldeide ottilica; avviene quindi che, ridistillato incomincia a bollire a circa 125^0, ma la temperatura sale rapidamente e le prime frazioni hanno acquistato la reazione aldeidica rispetto al nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con potassa, che il prodotto primitivo non aveva.

Quest'etere era stato preparato da Moeslinger [1] e in seguito da Dobriner [2] con la solita reazione di Williamson; ma oltre il rendimento scarso che si ottiene con essa, riesce difficile la preparazione dell'ioduro di ottile; poichè nell'azione dell'iodio e del fosforo sia amorfo che ordinario sull'alcool ottilico si forma un miscuglio di diversi corpi, tra i quali anche l'etere.

IX.

Alcool cetilico.

Ho eseguito su quest'alcool diverse esperienze non solo per studiarne il comportamento rispetto ai sali, parallelamente agli omologhi inferiori; ma perchè sperava essendo solido a temperatura ordinaria anche l'etere, si potesse prestare più di tutti alla separazione degli alcoolati. Ho detto avanti che non riuscii ad isolarne alcuno, ma soltanto a svelarne la presenza.

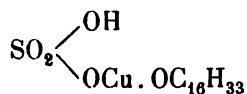
[1] Bulletin de la Societè chimique 27, (1877), 269.

[2] L. c.

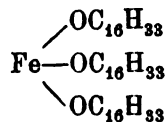
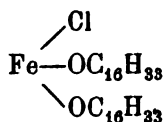
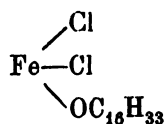
L'esperienze furono tutte eseguite a 200° eccetto una a 344° con solfato di rame, riscaldando il miscuglio intimo ben triturato dell'alcool e del sale a bagno di paraffina e dentro tubi da saggio un pò larghi, ma corti, per rendere più facile la sfuggita dell'acqua che si eliminava. Il termometro immerso nella massa serviva anche per agitarla sempre ed evitare la separazione del sale, che su alcuni casi può succedere quasi completa.

1.° *Con solfato di rame anidro. a)* Riscaldai una molecola del sale (gr. 1,60) con una dell'alcool (gr. 2,42) alla temperatura di ebollizione di questo (344°): il solfato venne ridotto in gran parte sino a rame metallico e ottenni quasi esclusivamente acido palmitico, che, cristallizzato dall'alcool, fuse a 62-63°.

b) Riscaldai il miscuglio fatto come sopra soltanto sino a 200°. A 130° incominciò a svilupparsi acqua e la massa fusa aveva reazione acida, a 180-200° divenne oscura. Continuai a riscaldare a questa temperatura per 20′, sino a che cessò quasi del tutto l'eliminazione dell'acqua. Col raffreddamento ottenni una massa solida, abbastanza fusibile per poterla levare dal tubo raschiandola con una bacchetta. Cristallizzata da alcool a 98 % fornì circa il 40 % di etere cetilico p. f. 56-57° e il resto alcool inalterato.

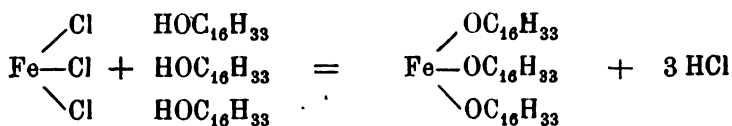
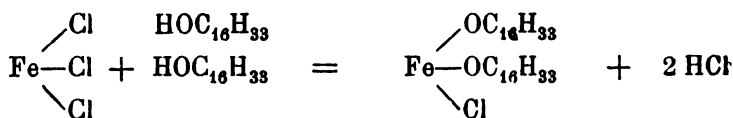
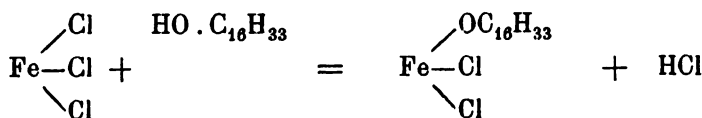
È degno di menzione il comportamento del sale rimasto indisciolto nell'alcool: esso si disciolse quasi completamente a temperatura ordinaria nell'acqua, però la soluzione filtrata, da principio limpida, a poco a poco s'intorbidò col riposo perchè in seno alla massa si formarono delle scagliette cristalline; l'intorbidamento avvenne poi subito riscaldando all'ebollizione; la sostanza che precipitava a questa temperatura, oleosa a caldo, solidificava col raffreddamento. Per la quantità estremamente piccola però che se ne forma non riuscii a purificarla. Così come fu ottenuta fuse a 40-45° e ritengo perciò sia alcool cetilico, di cui si può spiegare facilmente la formazione ammettendo che assieme al solfato di rame esisteva in piccolissima quantità un sale di questa costituzione:

il quale per idrolisi, subì la scissione in solfato di rame rimasto in soluzione, e alcool cetilico, che precipitò.

2.° *Con cloruro ferrico.* Eseguii con questo sale molte esperienze, dirette allo scopo d'isolare qualcuno degli alcoolati:

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\OC_{16}H_{33}\end{cases} \qquad Fe\begin{cases}Cl\\OC_{16}H_{33}\\OC_{16}H_{33}\end{cases} \qquad Fe\begin{cases}OC_{16}H_{33}\\OC_{16}H_{33}\\OC_{16}H_{33}\end{cases}$$

e impiegai quindi successivamente per una molecola di sale (gr. 1,63), una molecola (gr. 2,42) e poi due (gr. 4,84) e poi tre (gr. 7,26) di alcool a diverse temperature che variavano tra 150-200°, secondo le equazioni:

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + HO\,.\,C_{16}H_{33} = Fe\begin{cases}OC_{16}H_{33}\\Cl\\Cl\end{cases} + HCl$$

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOC_{16}H_{33}\\HOC_{16}H_{33}\end{matrix} = Fe\begin{cases}OC_{16}H_{33}\\OC_{16}H_{33}\\Cl\end{cases} + 2\,HCl$$

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HOC_{16}H_{33}\\HOC_{16}H_{33}\\HOC_{16}H_{33}\end{matrix} = Fe\begin{cases}OC_{16}H_{33}\\OC_{16}H_{33}\\OC_{16}H_{33}\end{cases} + 3\,HCl$$

Osservai che appena la massa fondeva, incominciava a svilupparsi acido cloridrico, e a circa 100° abbondantemente in veri torrenti; e mentre con gli ultimi due miscugli la massa restava sempre fusa sino a 200°, nel primo invece fondeva a circa 50°, ma a 105-110° diventava pastoso, quasi solido in modo che si poteva capovolgere il tubo senza che nulla cadesse, e continuando a riscaldarlo a 160° ridiventava più molle. Però trattando sia il prodotto che si era rappreso a 110°, sia quello ottenuto riscaldando sino a 200° con i diversi solventi organici non riuscii a separare altro che etere cetilico: i solventi indifferenti come l'etere, la ben-

zina, la ligroina anidri scioglievano facilmente tutti i prodotti, lasciando il sale inorganico e soltanto dall'etere si otteneva, dopo parziale evaporazione del solvente, un prodotto mal cristallizzato, sporco, di colorito rosso oscuro, che conteneva tracce di materiale inorganico e fondeva irregolarmente tra 50-60^0; dagli altri nulla di aspetto cristallino anche con un riposo prolungato: aggiungendovi però dell'alcool assoluto precipitava subito etere cetilico cristallino p. f. 52-57^0, che ricristallizzato da alcool fondeva a 56-57^0.

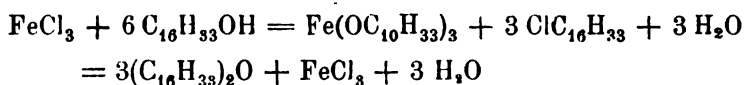
Trattando invece i prodotti primitivi delle diverse reazioni con alcool assoluto all'ebollizione e ripetute volte si otteneva subito nelle varie frazioni un prodotto cristallizzato in bellissime scagliette madreperlacee. Quelle che si depositavano dalla prima e seconda estrazione erano di un bel colorito giallo dorato, agitandole con acqua, anche all'ebollizione, non vi cedevano nè ferro, nè cloro; ma bruciate lasciavano uno scarso residuo il quale disciolto in acido nitrico, dava la reazione dell'uno e dell'altro elemento, sebbene in piccola quantità. Incominciava a fondere a 54^0, e sino a 200^0 non era ancora fuso del tutto; ma se si ritornava a cristallizzarle una seconda volta, dall'alcool assoluto fornivano esclusivamente scagliette bianche p. f. 57^0 e rimaneva sul filtro un po' di sostanza inorganica che, sciolta in acido nitrico conteneva ferro e cloro. Le altre frazioni fornirono scagliette bianche splendenti p. f. 57^0 di etere cetilico puro.

Dopo avere esaurito il prodotto principale della reazione con alcool assoluto rimaneva una sostanza bruna, la quale non si scioglieva nell'acqua anche bollente e non vi cedeva nè ferro, nè cloro; che si ottenevano invece dopo la combustione della sostanza: questa però, bollita con acido solforico non forniva etere cetilico; non si poteva quindi considerare come un miscuglio di alcoolati, ma come prodotti resinosi che contenevano del materiale inorganico.

Nelle acque madri alcooliche constatai la presenza del cloruro di cetile; scacciando difatti a bagno maria il solvente, rimase un olio, che lavai in soluzione eterea con acqua contenente potassa sino ad eliminazione completa del cloro ionico; bruciandone in seguito una porzione con ossido di calcio ottenni abbondante precipitato di cloruro d'argento. Il cloruro di cetile è stato descritto come olio p. e. 289^0.

Non essendo riuscito ad isolare gli alcoolati, tentai di dimostrarne la formazione per via indiretta, trattando a ricadere il prodotto che si rapprende a 110° con ioduro di etile, per cercare di prepararne etere etilcetilico. Scacciato l'ioduro di etile usato in eccesso lavai il prodotto della reazione con acqua all'ebollizione e lo cristallizzai dall'alcool a 98 %: raccolsi tre frazioni di prodotto male cristallizzato in scagliette di consistenza pastosa, di colorito rosso oscuro, che fusero irregolarmente tra 20-50°: era un miscuglio di etere etilcetilico, il quale fonde a 20°, e di etere bicetilico il quale a 110° si era già formato, come potei constatare direttamente cristallizzando dall'alcool il prodotto che si rapprende a 110°.

Dirò finalmente che anche impiegando per 1 molecola di cloruro ferrico (gr. 0,82), 6 molecole di alcool cetilico (gr. 7,26), secondo l'equazione:

$$FeCl_3 + 6\,C_{16}H_{33}OH = Fe(OC_{10}H_{33})_3 + 3\,ClC_{16}H_{33} + 3\,H_2O$$
$$= 3(C_{16}H_{33})_2O + FeCl_3 + 3\,H_2O$$

e riscaldando per pochi minuti sino a 200° ottenni etere cetilico con rendimento quasi teorico; ciò che dimostra la sensibilità di quest'alcool rispetto al reattivo.

3.° *Con solfato stannoso.* Anche sull'alcool cetilico questo sale si mostrò tra i più energici: ne bastarono piccole quantità per provocare l'eterificazione completa, con prodotto che si ottiene puro fin dalla prima cristallizzazione. Impiegai per gr. 2,42 (1 mol.) di alcool gr. 0,53 di sale (1/4 di mol.). Lo sviluppo di vapor acqueo incominciò a 120°, la massa fusa aveva reazione acida e a 190° divenne un pò oscura. Riscaldai per 20′ tra 180-200° e dopo raffreddamento cristallizzai una volta da alcool a 98°. L'etere così ottenuto in bellissime scagliette bianche madreperlacee fuse a 57°.

Il sale rimasto non disciolto nell'alcool, si disciolse soltanto in parte nell'acqua, dando la reazione dei sali stannosi. Ma da questa soluzione nè col riposo nè col riscaldamento precipitò sostanza organica, a differenza del prodotto ottenuto col solfato di rame.

4.° *Con cloruro di zinco.* Riscaldai gr. 2 di alcool con gr. 0,2

di sale a 190-200^0 per un'ora e mezza: ottenni piccolissima quantità di etere cetilico.

5.° *Con solfato di zinco.* Nelle condizioni dell'esperienza precedente ottenni una quantità un po' maggiore di etere cetilico.

6.° *Con cloruro stannoso* il 30 $^0/_0$.

7.° *Con cloruro rameico* il 15 $^0/_0$.

8.° *Con solfato ferroso ammonico* tracce.

9.° *Con solfato di nichel* pure tracce.

10.° *Con cloruro di magnesio* non se ne forma.

11.° *Con cloruro di alluminio* riscaldando, il miscuglio divenne denso e nello sviluppare acido cloridrico e acqua si rigonfiò, sollevando molta schiuma, tanto che fui costretto a togliere spesso il tubo dal bagno. Il rendimento in etere fu però scarsissimo.

In tutte queste ultime esperienze nei casi in cui si formò etere constatai pure durante la reazione lo sviluppo di acido cloridrico con i cloruri e la reazione fortemente acida con i solfati.

Riassumendo l'alcool cetilico si trasforma molto facilmente a 200^0, e anche prima, in etere per l'azione del solfato stannoso e del cloruro ferrico (ma come metodo di preparazione è da preferire l'uso del primo sale che fornisce prodotto puro fin dalla prima cristallizzazione); meno col solfato di rame anidro, ancor meno successivamente con cloruro stannoso e cloruro rameico. Il solfato di zinco, ferroso-ammonico, nichel, e i cloruri di zinco e di alluminio ne danno tracce, e affatto il cloruro di magnesio.

L'etere cetilico si purifica con grandissima facilità dall'alcool a 96-99 $^0/_0$ dove non è molto solubile, mentre l'alcool vi si discioglie molto facilmente; e perciò sono riuscito a separare l'etere anche quando se n'erano formate delle tracce. E molto solubile invece in etere, benzina e ligroina e da queste soluzioni l'alcool assoluto lo precipita cristallizzato. Si presenta in bellissime scagliette bianche, madreperlacee, di cui Fridau [1], che fu il primo a prepararlo

[1] Beilstein I, vol. 300 (III, Aufl.).

con la reazione di Williamson, diede il p. f. 55°. Io ho trovato invece 57-58°.

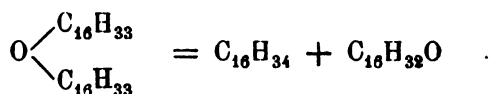
Ma in errore incorse questo chimico nell' asserire che distilla a 300°: se ciò fosse stato vero avremmo avuto un'anomalia rispetto al fatto generale, mostrato avanti, che a partire dai termini a 4 atomi di carbonio gli eteri hanno punto d'ebollizione superiore a quello degli alcooli corrispondenti.

Io ho trovato invece che l'etere cetilico puro, quando si riscalda in palloncino Erlenmeyer, incomincia a fornire piccola quantità di prodotto a circa 270° e sino a 300° il termometro sale con una certa lentezza e si riesce a raccogliere, non sempre, come dirò, una o due gocce di distillato; ma da 300° la temperatura sale molto rapidamente sino al di sopra di 360°, riempiendo di mercurio quasi tutta la bolla superiore dei termometri ordinarî con atmosfera di azoto. Se si lascia raffreddare e si ritorna a riscaldare, si ripete il medesimo comportamento, e così avviene sempre per quante volte si ripeta la prova: si può in tal modo riuscire a raccogliere buona parte del prodotto tra 270-300°; anzi se si regola convenientemente la somministrazione del calore si può ottenere una distillazione quasi completa e continua, restando ferma la temperatura tra 270-280°. Il prodotto che si raccoglie però non è omogeneo: esso consta di una parte solida, cristallizzata in squamette splendenti e di un'altra sostanza che, a seconda la temperatura dell'ambiente, è liquida, ovvero fonde al calor della mano: si riesce facilmente a separarle facendo fondere quest'ultima, versando tutto su filtro, spremendo bene tra carta la squamette ed estraendo con etere l'olio dalla carta. Le squamette fondono a 58-59°, cioè 1 a 2 gradi al di sopra dell' etere cetilico. e questo fatto trasse in errore Fridau. Esse però riducono a caldo molto rapidamente il nitrato d'argento ammoniacale reso sensibile per l'aggiunta di un po' di potassa, mentre l'etere non lo riduce anche per ebollizione prolungata. Hanno quindi tutti i caratteri descritti da Kraft (¹) per l'aldeide palmitica. L'olio, che si estrae con etere dalla carta, col raffreddamento solidifica, fonde a 20° e distilla a 270°: è cetane.

Possiamo quindi concludere che alla temperatura d'ebollizione

(¹) Berichte XIII, 1416.

del cetane (270°) l'etere cetilico si scinde completamente in questo idrocarburo e aldeide palmitica, secondo l'equazione:

$$O\begin{matrix} \diagup C_{16}H_{33} \\ \diagdown C_{16}H_{33} \end{matrix} = C_{16}H_{34} + C_{16}H_{32}O$$

Di questi due prodotti l'idrocarburo era stato ottenuto sinora nel modo più facile per prolungata ebollizione dell'ioduro di cetile con zinco e acido cloridrico ([1]), oltre che con altri processi più costosi; e l'aldeide con la distillazione secca del palmitato e del formiato di calcio (2). Data però la grande facilità con la quale si può trasformare l'alcool cetilico in etere per mezzo del solfato stannoso, il metodo che io ho trovato è forse consigliabile per ottenere rapidamente i due prodotti.

Tentai pure di distillare l'etere cetilico a pressione ridotta, usando l'apparecchio che ho descritto ([3]) e riesce tanto utile in queste distillazioni frazionate. Constatai che sotto 2 cm. di mercurio di pressione, quasi appena il prodotto incomincia a bollire, la temperatura sale rapidamente al di sopra di 360°. Però se si toglie il termometro e si distilla a quella pressione, passa alquanto etere inalterato, il quale sia immediatamente, dopo averlo spremuto tra carta, che dopo una sola cristallizzazione dall'alcool a 98 % fonde a 57-58° e così purificato non dà la reazione aldeidica.

Serie aromatica.

Gli alcooli di questa serie sono molto più sensibili all'azione dei sali di quelli della serie grassa.

Ho lasciato compire le reazioni per l'alcool benzilico a ricadere all'ebollizione (207°) e per il cuminico o alla sua temperatura d'ebollizione (242°), o a 200°.

Tutti i sali impiegati erano puri e provenivano dalla Fabbrica C. A. F. Kahlbaum.

([1]) Beilstein I, 106 (III Aufl.).
([2]) Kraft, l. c.
([3]) Gazzetta Chimica italiana, 1899, II. 355.

I.

Alcool benzilico.

Impiegai alcool preparato dall'aldeide pura, col metodo di Cannizzaro, o dal toluene, usando la frazione p. e. 206-207°. Prima di adoperarlo, bruciandone un poco con ossido di calce, mi assicurai che non conteneva cloro.

L'azione che vi esercitano alcuni sali è quasi istantanea, ed è necessario usare tracce di questi su molto alcool, affinchè si possa riuscire ad ottenere l'eterificazione: se si riscalda un pò più a lungo o si adopera maggiore quantità di sostanza inorganica, invece dell'etere, si ottengono dei miscugli di prodotti di condensazione, di aspetto resinoso, a punto d'ebollizione molto elevato, dai quali nulla si riesce a ricavare di definito. Con altri sali invece occorrono perfino delle ore d'ebollizione, affichè si possa ottenere una certa quantità di etere; ve ne hanno di quelli finalmente i quali non esercitano alcuna azione.

Determinare quindi le norme caso per caso è stato il compito di questa parte del lavoro e nell'esporlo raggrupperò lo studio delle reazioni secondo la velocità diversa con la quale si compiono.

A. *Gruppo dei corpi che eterificano molto rapidamente l'alcool benzilico.*

Ascrivo a questo gruppo tutti quei sali o altri corpi inorganici per i quali, affinchè si possa riuscire ad ottenere l'etere è necessario impiegarne soltanto tracce su molto alcool e riscaldare per pochi minuti.

1. *Cloruro ferrico. a*). Mescolai gr. 5 di alcool e gr. 0,1 di sale e riscaldai all'ebollizione a pressione ordinaria per dieci minuti. Avvenne subito eliminazione di acqua con forte crepitìo. Col raffreddamento trovai un liquido scorrevole, contenente in seno un pò di sostanza solida bruna, assieme a goccioline d'acqua. Decan-

tai e distillai: passarono poche gocce, compresa l'acqua, sino a 195° — e in queste constatai con la fenilidrazina la presenza di aldeide benzoica ([1]), e, bruciandone un poco con calce, quella di cloro non ionico e quindi di cloruro di benzile — ugualmente poche sino a 240°, la temperatura continuò a salire sempre rapidamente e tra 285-300° distillarono i quattro quinti del totale come liquido denso, incoloro, di odore di mandorle amare. Questa frazione ridistillata, fornì quasi esclusivamente etere benzilico p. e. 294-296°.

Nel palloncino rimase uno scarsissimo residuo, bollente al disopra di 300°.

b). Impiegai in questa seconda esperienza per la medesima quantità di alcool gr. 0,5 del sale: appena questo venne a contatto dell'alcool si sentì come un sibilo e si sviluppò discreta quantità di calore: l'alcool si colorò subito in giallo rossastro e il sale si rapprese in una massa rosso bruna; ciò era avvenuto anche col primo miscuglio, ma in modo poco sensibile. All'ebollizione nulla di diverso dalla prima esperienza. Dopo cinquanta minuti, lasciai raffreddare, si formò una massa solida abbondante e un liquido di colorito rosso oscuro, che decantai e cercai di distillare: si sollevò subito molta schiuma e, passata l'acqua, la temperatura salì, senz'alcuna sosta, sino a 240°, per quanto abbia insistito, null'altro distillò e la massima parte del prodotto rimase nel pallone. Soltanto quando riscaldai fortemente a fuoco diretto, ritornò a bollire, ma il mercurio salì allora rapidamente al di sopra di 360°.

In queste condizioni quindi avvengono condensazioni più complesse della semplice eterificazione.

c). Volli studiare la sostanza che si forma quando i due corpi vengono a contatto. A questo scopo su gr. 15 di alcool, contenuto in una boccetta a collo largo e fondo spesso, versai a poco a poco gr. 5 di sale, cercando d'evitare un troppo brusco riscaldamento e pestando con una grossa bacchetta di vetro i grumi rosso bruni che subito si formavano. La temperatura salì sino a 50°. Filtrai rapidamente alla pompa a riparo dell'umidità; la parte liquida, distillata, fornì cloruro di benzile, poco aldeide benzoica, e alcool inalterato; il residuo solido spremuto

([1]) Quest'aldeide e il toluene, essendo prodotti di scissione dell'etere, si ottengono in piccola quantità in tutte le reazioni in cui questa si forma; tralascerò quindi di farne cenno in ogni caso.

tra carta e disseccato nel vuoto su acido solforico e paraffina, presentò il seguente comportamento: fuse irregolarmente e non del tutto, si sciolse in piccola parte in acqua a freddo e all'ebollizione, anche acidulando con acido cloridrico; così pure nell'alcool assoluto, dal quale nulla cristallizzò col riposo. Identico comportamento ebbe con gli altri solventi organici.

Non essendo riuscito pertanto a separarne alcun prodotto definito, cercai di dimostrare indirettamente se conteneva degli alcoolati di ferro, facendone ricadere gr. 4 con altrettanto peso di ioduro di etile per 4 ore: constatai la formazione di ioduro di benzile, perchè ne bastano tracce per irritare violentemente gli occhi; ma per la scarsa quantità di liquido raccolto tra 170-200^0 non posso affermare, nè negare, che si sia formato etere etilbenzilico. Ottenni questo prodotto invece nell'esperienza seguente.

d). Mescolai gr. 20 di alcool e gr. 2 di cloruro ferrico, vi aggiunsi gr. 10 di ioduro di etile e riscaldai a ricadere per 4 ore. Scacciato l'eccesso di ioduro, raccolsi piccola quantità di liquido, compresa l'acqua, sino a 160^0, discreta quantità tra 160-200^0, alquanto alcool inalterato, quindi la temperatura continuò a salire al di sopra di 210^0 e, mentre il prodotto che distillava irritava violentemente gli occhi e conteneva iodio non ionico, per la presenza di ioduro di benzile, si arrivò a 290^0 e sino a 300^0 raccolsi un pò di etere. Non fu possibile purificare per distillazione frazionata la porzione raccolta tra 170-200^0, quantunque abbia ripetuto la preparazione per lavorare con maggiore quantità di prodotto; essa, come mi accorsi con alcuni saggi, oltre l'etere etilbenzilico (p. e. 185^0), che cercava, conteneva aldeide benzoica (p. e. 179^0), cloruro di benzile (p. e. 176^0) e ancora un po' di alcool inalterato (p. e. 207^0). Pensai quindi di trattare tutto in soluzione acetica con fenilidrazina all'ebollizione par 3 ore; separai per filtrazione il liquido dal precipitato solido ottenuto, diluii con acqua il filtrato, estrassi con etere, lavai questa soluzione con soluzione di carbonato sodico per asportarvi l'acido acetico e quindi con acqua, disseccai con cloruro di calcio e distillai. Riuscii a questo modo a raccogliere piccola quantità di liquido p. e. 183-186^0, che non conteneva cloro e non dava quasi affatto precipitato con fenilidrazina: era etere etilbenzilico. Ho dato avanti l'interpretazione di questo risultato.

2. *Cloruro di zinco. a*). Feci bollire gr. 5 di alcool con gr. 0,15 di sale fuso e polverizzato per 40′: il liquido si colorò in giallo rossastro e si ebbe il solito crepitìo con sussulti energici; decantato, fornì il 60 % d'etere benzilico p. e. 294-297°, assieme ai suoi prodotti di scissione e a piccola quantità di cloruro di benzile, e poco prodotto bollente al di sopra di 300°. Rimase poco alcool inalterato.

b). Impiegai in questa seconda esperienza per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e feci bollire per un'ora. A caldo si ebbero i soliti fatti di eliminazione di acqua, sussulti a crepitio; ma la massa si mantenne liquida; a freddo invece si rapprese tutto, eccetto qualche gocciolina di acqua, in una sostanza gialla, quasi solida. Per decantarla fui costretto a farla fondere e quando tentai di distillarla, incominciò a rigonfiarsi e a spumeggiare e nulla passava. L'acqua non vi arrecò alcuna modificazione anche a caldo, e da nessun solvente organico riuscii ad ottenere prodotti cristallizzati.

È degno di nota che questo sale, mentre riesce inattivo a 200°, come abbiamo visto, sugli alcooli alifatici alla concentrazione del 10 e anche 20 %, su questo agisce molto energicamente: lo eterifica se impiegato in piccola quantità; ma con la concentrazioue del 10 % provoca condensazioni più complesse.

3. *Cloruro stannoso*. Si comportò come i due cloruri precedenti:

a). Impiegando per gr. 5 di alcool gr. 0,1 di sale e facendo bollire per 15′, ottenni 80 % di etere, oltre il solito cloruro di benzile e i prodotti di scissione.

b). Impiegando invece per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e facendo bollire pure per 15′, si ebbero sussulti molto violenti e col raffreddamento tutto si rapprese in una massa quasi solida, gialla, simile a quella ottenuta col cloruro di zinco.

4. *Cloruro stannico*. Si comportò come il sale stannoso: con gr. 5 di alcool e gr. 0,1 di sale, facendo bollire per 10′, ottenni 70 % di etere; impiegando invece gr. 0,5 di sale si formò il solito prodotto giallo quasi solido.

5. *Solfato stannoso*. Con questo sale riuscii a preparare l'etere

soltanto quando ne impiegai gr. 0,05 per gr. 5 di alcool e feci ricadere per soli 5'. Usandone quantità maggiori e facendo bollire più a lungo ottenni sempre più prodotti di condensazione resinosi e anche prima di arrivare al solito rapporto di 0,5 per 5 di alcool si formarono questi esclusivamente.

È degno di nota poi il fatto come ho mostrato nella parte teorica di questa memoria, che, a differenza dell'acido cloridrico, anche l'acido solforico e l'anidride fosforica si comportano così energicamente sugli alcooli aromatici.

6. *Acido solforico. a*). Versai su gr. 10 di alcool gr. 0,14 di acido del commercio e riscaldai a ricadere per un' ora. Quando i due corpi vennero a contatto si formarono subito dei fiocchi biancastri; all' ebollizione il liquido si colorò in giallo e incominciò l'eliminazione di acqua con crepitìo e violenti sussulti. Nulla di nuovo a freddo. Distillando ottenni circa il 60 % di etere, assieme a poco prodotto bollente al di sopra di 300°, il resto alcool inalterato.

b). Volli cercare se nell' azione di quest' acido concorressero le tracce di metalli, e specialmente di ferro che l'acido del commercio sempre contiene, e impiegai per gr. 5 di alcool puro gr. 0,5 di acido solforico puro in apparecchio del tutto pulito. Dopo tre minuti di riscaldamento la massa divenne molto densa e la lasciai quindi raffreddare: allora si rapprese nella solita massa gialla quasi solida.

L'acido solforico quindi agisce con energia sull' alcool benzilico, indipendentemente da ogni traccia di metallo.

7. *Anidride fosforica.* Su gr. 3 di alcool versai gr. 0,04 di anidride: arrivata questa a contatto dell' alcool diede il noto sibilo di ferro rovente immerso in acqua; ma non si disciolse. Riscaldando a ricadere, il liquido divenne giallo e si ebbe soluzione completa: da principio l'ebollizione era calma e il crepitìo leggero; ma divenne tosto tumultuosa con forti sussulti. Sospesi di riscaldare dopo 40'. Distillando ottenni circa il 70 % di etere e un residuo resinoso, bollente al di sopra di 300°, poco abbondante. Rimase poco alcool inalterato.

B. *Gruppo dei corpi che eterificano rapidamente l'alcool benzilico.*

Annovererò in questo secondo gruppo i sali o altri corpi inorganici i quali compiono il fenomeno in poco meno di un'ora e si possono usare nel rapporto del 10 $^0/_0$ di alcool.

8. *Cloruro rameico.* Versando gr. 0,5 di sale cristallizzato su gr. 5 di alcool vi si disciolse in buona parte anche a freddo, colorandolo in giallo verdastro; facendo ricadere per un'ora all'ebollizione nulla notai, eccetto il solito crepitio ed eliminazione di acqua. Dopo raffreddamento decantai e distillai: raccolsi poco (compresa l'acqua) sino a 220^0, la temperatura continuò a salire rapidamente e tra 280-300^0 passarono circa quattro quinti del liquido, che ridistillato fornì etere benzilico p. e. 293-296^0, col rendimento di circa il 75 $^0/_0$. Rimase un scarsissimo residuo bollente al di sopra di 300^0.

Il sale, di colorito verdastro, trattato con acqua non si disciolse completamente nè a freddo nè a caldo, si disciolse invece aggiungendo un pò di acido cloridrico o nitrico. Si era quindi formato sale basico.

Nella frazione raccolta al di sotto di 220^0 constatai al solito modo la presenza di piccola quantità di cloro non ionico e quindi di cloruro di benzile.

9. *Cloruro di alluminio.* Impiegai gr. 4,5 di alcool e gr. 0,15 di sale polverizzato e feci ricadere per 10'. Notai subito all'ebollizione forte crepitio. Il liquido dopo raffreddamento era di colorito giallo oscuro e conteneva delle goccioline di acqua assieme a poca sostanza solida polverulenta. Decantai e distillai: raccolsi circa un quinto del totale, compresa l'acqua, sino a 195^0, tre quinti tra 195-220^0 e un quinto soltanto tra 220-300^0. Ridistillando ottenni alcool ed etere benzilico in questi due ultimi rapporti.

Contrariamente a quanto si poteva ritenere, l'etereficazione avviene quindi lentamente e, perchè possa essere completa, è necessario far bollire più a lungo o aumentare la quantità del sale; ma io non ho ripetuta l'esperienza.

Constatai nella prima frazione al solito piccola quantità di cloruro di benzile.

10. *Tricloruro di antimonio. a)*. Eseguii due esperienze: nella prima fece agire su gr. 5 di alcool gr. 0,15 di tricloruro a ricadere per 20′. La soluzione, da principio limpida, dopo 5′ conteneva fiocchi bianchi e si era colorata in giallo chiaro. Non notai crepitìo. Col raffreddamento osservai che il liquido conteneva in sospensione una sostanza gelatinosa, lo decantai e lo distillai: fornì poche gocce sino a 195°, circa tre quarti tra 195-220° e un po' meno di un quarto tra 220-300°. Quest' ultima e un poco la precedente fornirono etere benzilico p. e. 294-296° con rendimento di circa il 20 °/₀. Nella prima frazione constatai la presenza del cloruro di benzile.

b). In quest' altra esperienza trattai gr. 5 di alcool con gr. 05 di tricloruro all' ebollizione per 50′: il miscuglio diventò denso e schiumeggiava e col raffreddamento si rapprese in una massa rossastra, poco solubile in alcool, facilmente nella benzina, dando una soluzione rosso oscura, dalla quale però nulla cristallizzò anche dopo un lungo riposo.

11. *Protocloruro di zolfo.* — Impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,10 di protocloruro e feci ricadere per 18′. Nulla notai a caldo, eccetto il solito crepitio; distillando il liquido ottenuto, che era di colorito giallo torbido, ottenni circa il 45 °/₀ di etere e un po' più di alcool inalterato, oltre la solita piccola quantità di cloruro di benzile, e pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300°.

12. *Solfato di rame.* — Ho detto che fu appunto l'azione esercitata da questo sale sull'alcool benzilico che mi condusse a questo studio generale sull' eterificazione. Essendo stato quindi il primo sale cimentato, ho eseguito numerose esperienze per fissare le condizioni più adatte per determinare il fenomeno. Ne descriverò alcune e un po' più estesamente del solito.

a) Con sale anidro. Aggiunsi a gr. 100 di alcool benzilico circa gr. 15 di sale, al pallone attaccai un allunga a bolle con reticelle di platino da distillazioni frazionate e riscaldai a bagno di lega

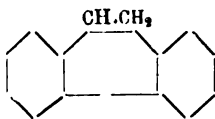
metallica. Quando si raggiunsero circa 200° incominciò a svilupparsi grande quantità di acqua e, cessata questa, finì anche di passare prodotto. Fui costretto perciò a decantare in un altro pallone, facendovi cadere il meno possibile di sale e ritornai a riscaldare, ma a fuoco nudo. La temperatura salì rapidamente sino a 280° e tra 390°-305° passò la massima parte come liquido limpido incoloro. Una piccola frazione bollì a temperatura più elevata, sino a 340°; ma ritornando a distillarla fornì anch'essa abbondantemente prodotto p. e. 290°-305°.

Questa frazione, ridistillata frazionatamente parecchie volte, diede piccola quantità di prodotto, che bolliva tra 100°-120° e conteneva, assieme ad acqua, toluene; un'altra piccola quantità, quasi uguale alla precedente a p. e. 170°-185°, che conteneva aldeide benzoica, come mostrò oltre l'odore, la formazione istantanea di benzalfenidrazone, aggiungendovi poche gocce di soluzione acetica di fenilidrazina; e la frazione principale bollì tra 294°-296° ed era etere benzilico.

b) Impiegai gr. 10 di alcool e gr. 0,1 di sale anidro e feci ricadere per 4 ore. La reazione si svolse ugualmente con formazione abbondante di etere; anzi siccome tenni per molto tempo a ricadere, si formò assieme notevole quantità di altri prodotti di condensazione p. e. superiore a 300°.

c) Disciolsi gr. 3 di alcool in cc. 10 di benzol anidro; vi aggiunsi gr. 3 di sale anidro e feci bollire per due ore: lavando con acqua e scacciando il solvente riottenni tutto l'alcool inalterato ([1]).

([1]) Schickler invece trattando l'alcool benzilico in soluzione benzolica con anidride fosforica ottenne l'idrocarburo $C_{14}H_{12}$ come corpo ben cristallizzato p. f. 27°-28°, al quale attribuì la formola:

CH.CH$_2$

Bulletin de la Soc. Chim. 1896, (XVI) 2038.

Rammenterò a questo proposito che Bakunin, in un interessante lavoro pubblicato nell'ultimo fascicolo della Gazzetta Chimica italiana, pag. 340, ha descritto diversi altri fenomeni di disidratazione, ottenuti sempre per l'azione dell'anidride fosforica sulle soluzioni benzoliche di vari corpi o miscugli.

d) Con solfato di rame cristallizzato. — Impiegai gr. 3 di alcool benzilico e gr. 0,3 di sale polverizzato e feci ricadere per un'ora. Vicino alla temperatura di ebollizione il sale diventò quasi bianco. Distillando proporzionatamente ottenni circa il 50 % di etere benzilico, pochi prodotti bollenti al di sopra di 300° e il resto alcool inalterato.

13. *Solfato di alluminio.* — Feci bollire per un' ora gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale: ottenni il 60 % di etere, pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300° e il resto alcool inalterato.

D. *Gruppo dei corpi che eterificano lentamente l'alcool benzilico.*

Comprenderò in questo gruppo quei sali o altre sostanze inorganiche i quali compiono l'eterificazione in più di un'ora.

Dirò rapidamente i risultati ottenuti e per brevità non mi fermerò a descrivere il comportamento dei singoli miscugli mentre ricadevano o alla distillazione, a meno che non ci fossero dei fatti speciali degni di menzione.

14. *Anidride arseniosa.* — Alcool gr. 5 e anidride gr. 0,5 a ricadere per 1^h 20′: ottenni piccolissima quantità di etere benzilico e il resto alcool.

L'anidride durante la distillazione del prodotto, quando si arrivò a temperatura superiore a 210°, si ridusse in parte in arsenico metallico, mentre prima era rimasta apparentemente di aspetto inalterato.

15. *Acido cloridrico.* — Alcool gr. 5, acido cloridrico fumante gr. 1 a ricadere per 5 ore: ottenni circa il 55 % di etere assieme a un po' di cloruro di benzile: il resto alcool e pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300°.

16. *Monocloruro di iodio.* — Alcool gr. 5 e monocloruro di iodio due gocce a ricadere per 1^h e 25′. L'alcool di colore subito in rosso bruno, ma prima che fosse entrato in ebollizione diventò incoloro. Col raffreddamento ritornò rosso. Ottenni circa il 40 %

di etere assieme a piccole quantità di cloruro e ioduro di benzile e di prodotti di condensazione superiore.

17. *Cloruro di magnesio.* — Alcool gr. 5 e sale cristallizzato gr. 0,5 a ricadere per 5 ore. Si formò piccolissima quantità di etere e tracce di cloruro di benzile; il resto alcool inalterato.

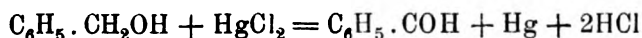
18. *Cloruro di cadmio.* — Alcool gr. 5 e gr. 0,5 di sale cristallizzato e polverizzato a ricadere per 5 ore: ottenni circa il 45 % di etere, e tracce di cloruro di benzile, il resto alcool. Quantunque l'azione si svolga lentamente, siccome non si ottengono che pochissimi altri prodotti di condensazione, si può ritenere questo sale come un buon eterificante.

19. *Cloruro mercuroso.* — *a*) Alcool gr. 3 e sale polverizzato gr. 0,3 a ricadere per 1^h 10′: ottenni circa il 25 % di etere.

b) Alcool gr. 4 e sale gr. 0,5 a ricadere per 5 ore: ottenni circa 80 % di etere assieme sempre ad un po' di cloruro di benzile.

Quantunque il rendimento sia buono, la preparazione dell'etere facendo uso di questo sale non è da consigliarsi; poichè esso si discioglie in parte nel prodotto della reazione e passa nella distillazione; riesce pertanto difficile ottenere prodotto puro. Il medesimo inconveniente si riscontra per il sale mercurico.

20. *Cloruro mercurico.* — Alcool gr. 3 e gr. 0,5 di sale a ricadere per 30′. Appena incomincia a bollire il liquido si annerisce: ottenni circa il 50 % di etere assieme ad un po' di cloruro di benzile e ad una quantità di aldeide benzoica superiore a quella che suole fornire sempre l'etere per decomposizione assieme a toluene. Il sale difatti si era ridotto in parte in calomelano e in parte in mercurio libero. Il cloruro mercurico quindi mentre eterifica agisce contemporaneamente come ossidante secondo l'equazione:

$$C_6H_5 . CH_2OH + HgCl_2 = C_6H_5 . COH + Hg + 2HCl$$

Lo stesso fatto abbiamo osservato col cloruro ferrico sugli alcooli della serie alifatica.

Credo bene far notare che i cloruri dei metalli del gruppo del magnesio, se si fa eccezione di quello di zinco, che, come abbiamo visto, eterifica molto rapidamente, esercitano la loro azione sull'alcool benzilico con velocità che cresce col crescere del peso atomico. Difatti col cloruro di magnesio si ottengono tracce di etere, con quello di cadmio circa il 50 % e coi due cloruri di mercurio un rendimento quasi teorico anche in minore quantità di tempo.

21. *Cloruro di cobalto esente di nichel.* — Alcool gr. 5 e sale gr. 0,5 a ricadere per 2^h e 30′. L'alcool si colorò subito in violetto. Col raffreddamento trovai attaccata attorno alle pareti del pallone una sostanza solida di colorito bluastro assieme a della sostanza bianco-sporca, di aspetto gelatinoso e il liquido torbido. Distillando, ottenni circa il 55 % di etere e un residno a punto d'ebollizione superiore a 300°.

Il residuo solido del pallone si sciolse soltanto in parte nell'acqua sia a freddo che all'ebollizione e, acidificando con acido cloridrico, rimasero sempre pochi grumi bianchi di sostanza organica.

Questo sale quindi eterifica con una certa rapidità, però incomincia a mostrare la tendenza a dare prodotti di condensazione più complessa, fatto che riscontreremo in modo spiccato col cloruro di nichel.

22. *Cloruro di benzile.* — A scopo teorico, com'ho detto avanti, volli anche studiare l'azione di questo corpo.

Feci bollire al solito a ricadere per 4 ore gr. 5 di alcool puro con gr. 0,6 di cloruro di benzile p. e. 175 176°.

Nulla notai durante la reazione, eccetto il solito crepitio. Dopo raffreddamento filtrai su carta asciutta il liquido, che era di colorito rosso bruno, e distillai: passò circa un settimo dell'intero sino a 195° (compresa l'acqua) e del rimanente un po' meno della metà tra 195°-230° e il resto tra 240°-300° e rimase nel pallone uno scarsissimo residuo bruno bollente al di sopra di 300°.

Ridistillate queste frazioni ottenni il 50 % di etere puro. Il comportamento è quindi paragonabile a quello dell'acido cloridrico e anche del cloruro di iodio.

In altro luogo di questa memoria dopo aver notato la grande differenza col cloruro ferrico ed altri cloruri energici ho dato l' interpretazione di questo fatto.

23. *Solfato di zinco.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 1^h e 30': ottenni circa il 70 % di etere e scarsissimo prodotto a punto d'ebollizione superiore a 300°; il resto alcool inalterato.

Il solfato di zinco è quindi un ottimo eterificante sia per velocità che per andamento della reazione.

Il residuo salino si sciolse quasi completamente nell' acqua bollente.

24. *Solfato di cadmio.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per tre ore: ottenni soltanto circa il 20 % di etere, e il resto alcool.

Il sale si disciolse quasi completamente nell'acqua calda.

25. *Solfato ferroso.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 4^h 30': ottenni circa il 40 % di etere.

Il residuo salino non si sciolse completamente nell'acqua fredda o calda, bensì in acido solforico diluito: s' era quindi formato un sale basico.

26. *Solfato di cobalto esente di nichel.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: ottenni circa il 55 % di etere, pochi prodotti di condensazione maggiore e il resto alcool inalterato. Il residuo solido salino non si sciolse completamente nè nell'acqua fredda, nè nella calda e nemmeno per l'aggiunta di qualche goccia di acido solforico: come col cloruro di cobalto resta sempre un po' di sostanza organica quasi solida, pochissima solubile in alcool, più nella benzina.

27. *Solfato di nichel esente di cobalto.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizato gr. 0, 3 a ricadere per 2 ore: ottenni circa il 60 % di etere.

Il residuo salino si sciolse in parte soltanto nell' acqua fredda; ma quasi completamente nella calda. A differenza quindi del clo-

ruro, come vedremo, il solfato di nichel non dà quasi affatto prodotti complessi quasi solidi di condensazione; e può esser considerato come un buon eterificante.

Aggiungendo a quanto abbiamo osservato il comportamento del solfato di manganese, che descriverò in seguito, possiamo dire che i solfati dei metalli manganese, ferro, cobalto, nichel, rame, zinco— i quali fanno parte tutti del 3° periodo della classificazione naturale degli elementi, si seguono nell'ordine dato per grandezza di peso atomico e si comportano come bivalenti — esercitano sull'al-l'alcool benzilico un'azione, che si va modificando a grado a grado col crescere del peso atomico. Difatti il solfato di manganese e inattivo, quello ferroso si, ma lentamente, più rapidamente attivi in ordine crescente sono quelli di cobalto, nichel, e rame: qui troviamo l'apice della curva, perchè il solfato di zinco esercita la sua azione un po' più lentamente di esso.

Io ho studiato inoltre i seguenti solfati doppi:

28. *Solfato di manganese e ammonio.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: ottenni circa il 20 % di etere. Il residuo salino si disciolse tutto nell'acqua, anche a freddo.

29. *Solfato ferroso ammonico.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 2 ore: ottenni circa il 45 % di etere e un po' di residuo a punto d'ebollizione superiore a 300°. Si formò inoltre una scarsa quantità di prodotto solido di condensazione più complessa, che constatai trattando il residuo solido con acqua bollente acidulata con acido cloridrico: era al solito di colorito giallo ed incristallizzabile.

30. *Solfato di cromo e potassio.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato e polverizzato gr. 0, 3 a ricadere per 2 ore. Col raffreddamento trovai, oltre il liquido giallo contenente delle goccioline di acqua, una sostanza solida in parte gialla e in parte bianca cinerea, alquanto gelatinosa. La distillazione diretta riusciva difficile a causa di molta schiuma che si sollevava e forti sussulti; fui costretto a lavare il prodotto con acqua e ad estrarre l'olio con po-

chissimo etere. Ottenni circa il 30 % di etere, poco alcool e il resto prodotti di condensazione quasi solidi.

E. *Sali che provocano delle condensazioni nell'alcool benzilico senza eterificarlo.*

Ho trovato soltanto i seguenti due sali, in queste numerose ricerche, per i quali, a differenza dei corpi molto rapidamente attivi, per quanto abbia modificato le condizioni sperimentali, non sono riuscito mai ad ottenere l'etere, bensì prodotti di condensazione quasi solidi e incristallizzabili.

31. *Cloruro di nichel esente di cobalto.* — Impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e in una prima esperienza feci bollire a ricadere per un'ora, in una seconda per 2^h 30′: ottenni sempre piccola quantità di sostanza gialla che si depositò sulle pareti del palloncino durante il riscaldamento; ma il liquido era tutto alcool benzilico, eccetto tracce di cloruro di benzile.

Impiegai in una terza esperienza gr. 4 di alcool e gr. 1 di sale e feci ricadere per 8^h 30′. Si depositò sulle pareti la solita sostanza gialla e, dopo raffreddamento ottenni una massa gialla pastosa, quasi insolubile in acqua, parzialmente in acqua acidutata con acido cloridrico, quasi insolubile in alcool, poco in etere di petrolio e un po' più nella benzina; ma da nessun solvente si formarono cristalli.

32. *Ioduro di zinco.* — Alcool gr. 5 e sale cristallizzato gr. 0,75. A freddo l'alcool si colorò in rosso vinoso, a caldo si eliminò subito molta acqua e si ebbero sussulti così forti che dopo 40′ fui costretto a sospendere di riscaldare. Dopo raffreddamento trovai soltanto un olio giallo, che conteneva in fondo una grossa goccia di acqua. Tentai di filtrarlo su carta asciutta, ma non vi riuscii, perchè molto denso. Alla distillazione, passata qualche goccia di acqua, che trascinò poca sostanza oleosa, incominciò a sollevarsi subito abbondante schiuma, che rese difficile continuare l'operazione e dopo raffreddamento tutto si rapprese in una massa, che l'acqua bollente disciolse soltanto in piccola parte, lasciando una sostanza resinosa gialla.

In una seconda esperienza impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,1 di sale. Anche in questo caso a freddo l'alcool si colorò intensamente in rosso oscuro, che diventò più intenso col riscaldamento; ma ad un tratto si scolorò del tutto, per ritornare poi di nuovo a colorarsi in giallo. Sospesi l'ebollizione dopo 15'. Alla distillazione ottenni gran parte di alcool inalterato e un po' di prodotto giallo resinoso.

In una terza esperienza finalmente impiegai gr. 5 di alcool e gr. 0,2 di sale e riscaldai 15': ottenni poco alcool benzilico inalterato e maggior quantità di prodotto resinoso giallo.

F. *Gruppo dei sali e altri corpi inorganici che non modificano l'alcool benzilico.*

33. *Potassa.* — R. Meyer ([1]), che ne studiò l'azione, dice: " festes Kali scheint ihn (l'alcool benzilico) auzugreifen; wenigstens beobachtet man, wenn man mit Kali trocknet, die Bildung eines sehr hoch siedenden Körpers, und bei der Destillation bleibt eine krystallinische Substanz zuruck ".

Quest'osservazione è inesatta e molto probabilmente è dovuta a tracce d'impurezze che conteneva la potassa da lui impiegata.

Io ho fatto bollire gr. 15 di alcool benzilico in presenza di gr. 5 di potassa o del commercio, o all'alcool, fusa anche da me in precedenza in crogiuolo di argento; in due esperienze per mezz'ora e in una terza per tre ore: col riscaldamento la potassa prima fuse, formando uno strato liquido sottostante all'alcool, che si andò colorando in giallo rossastro, all'ebollizione si ebbe un liquido quasi omogeneo di colorito giallo rossastro, il quale col raffreddamento si rapprese in una massa bianca, un pò giallastra. Trattandola con acqua, la soluzione si compì un pò lentamente e si separò un olio, che estrassi con poco etere. Era alcool benzilico p. e. 205^0-206^0. Acidificando la soluzione acquosa ottenni acido benzoico soltanto.

34. *Ossido di sodio.* — Impiegai gr. 5 di alcool e gr. 1 di ossido di sodio tolto da un vaso dov'era contenuto da molti anni

([1]) Berichte deut. chem. Gesell. 1881, 2, 394.

del sodio senza petrolio, e feci bollire per 2 ore: riottenni alcool benzilico e tracce di acido benzoico.

35. *Ossido di calcio.* — Nelle condizioni dell'esperienza precedente, adoperando ossido che disidratai prima, riscaldando in crogiuolo alla lampada ordinaria, e facendo bollire per 2 ore, riottenni l'alcool del tutto inalterato.

36. *Ossido di rame.* — Alcool gr. 5, ossido in polvere gr. 5 a ricadere per due ore: riottenni l'alcool.

37. *Ossido di zinco.* — Alcool gr. 5 e ossido gr. 5 a ricadere per 3^h 15': riottenni ugualmente l'alcool inalterato.

38. *Idrato ferrico.* — Alcool gr. 3 e gr. 0, 5 d' idrato a ricadere per 2^h 15': riottenni l'alcool.

39. *Idrato stannoso.* — Alcool gr. 5 e idrato gr. 0,8 a ricadere per 5 ore: riottenni pure l'alcool inalterato.

40. *Idrato di bismuto* — Alcool gr. 3 e idrato gr. 0, 3 a ricadere per 3 ore: durante l'ebollizione si depositò a raggi sulle pareti del pallone una sostanza oscura (bismuto libero).

Dopo raffreddamento trovai un deposito solido, un po' voluminoso, grigio metallico con tracce ancora di sostanza bianca e un liquido colorato apparentemente in bruno per la polvere di bismuto che conteneva in sospensione. Decantato distillò tra 190°-207° e conteneva piccola quantità di aldeide benzoica, difatti trattato con fenilidratica diede uno scarso precipitato d'idrazone, ma non avvenne eterificazione. Quest'idrato agì dunque come ossidante.

41. *Anidride antimoniosa.* — Si comportò come l'idrato di bismuto, agì anch'essa da ossidante dando aldeida benzoica e riducendosi in antimonio libero. Io impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,4 di anidride, feci bollire per 1^h 30' e riottenni l'alcool inalterato. Però nel palloncino nel quale distillai il prodotto della reazione, rimase qualche goccia bollente a temperatura superiore di 207°, che per la scarsa quantità non si riuscì a distillare. Ciò forse accenna una debole tendenza della sostanza ad eterificare.

42. *Bromuro potassico.* — Parti uguali in peso di alcool e di sale a bollire per 2 ore: l'alcool rimase inalterato.

43. *Solfato sodico anidro.* — Resi il solfato sodico del tutto anidro per mezzo della doppia fusione e impiegai parti uguali di alcool e di sale (gr. 10 di ciascuno) che feci bollire per 2 ore: l'alcool rimase inalterato.

44. *Fosfato bisodico.* — Alcool gr. 2,2 e gr. 0,3 di sale ricadere per 2^h: riottenni l'alcool.

45. *Soluzione di bisolfito sodico.* — A circa gr. 3 di alcool aggiunsi poche gocce di soluzione satura di bisolfito sodico, preparata giorni avanti e che era stata ben conservata in boccetta ben chiusa e al buio, e feci ricadere per un'ora: riottenni l'alcool inalterato.

46. *Cloruro di calcio.* — Adoperai sale fuso e polverizzato, in peso uguale all' alcool e feci bollire per circa un'ora a ricadere. Col raffreddamento il prodotto si rapprese in gran parte in una massa cristallina che trattai tuttavia con acqua — l'olio che si separò era alcool benzilico inalterato.

Volli analizzare il composto cristallino, che evidentemente era cloruro di calcio contenente molecole d' alcool di cristallizzazione.

Per ottenerlo nel modo migliore ho trovato necessario non prolungare molto l' ebollizione, poichè in tal caso si riesce difficilmente a prepararlo. Invece se appena incominciata l'ebollizione si filtra rapidamente e si conserva la soluzione a riparo dell'umidità si ottiene subito un deposito cristallino, in aghetti bianchi. Per analizzarli li ho spremuto su carta, li ho lasciati disseccare in presenza di paraffina per 5 giorni e ne ho poi determinato il cloro.

Gr. 0,2333 di sostanza fornirono gr. 0,2169 di cloruro di argento.

	trovato %	calcolato per $CaCl_2 . 2C_6H_5 . CH_2OH$
Cl	22,96	21,71

Lo scarso rendimento in più di cloro si deve attribuire ad

inevitabile parziale decomposizione a contatto dell' umidità dell' aria.

Anche di alcuni altri alcooli sono stati descritti dei composti cristallizzati con cloruro di calcio. Heindl [1] trovò per quelli della serie grassa la formola $3CnH_{2n+2}O . CaCl_2$; però con l' alcool metilico si ottiene con 4 molecole e per l'etilico con 3 e con 4.

Come si vede gli ossidi e gli idrati di tutti i metalli, i sali dei metalli alcalini e alcalino terrosi, anche se anidri, non eterificano l'alcool benzilico, quantunque alcuni di questi corpi come la potassa, l' ossido di sodio o di calcio, il solfato sodico anidro o il cloruro di calcio siano molto avidi di acqua. Ciò dimostra, come ho detto, che l' eterificazione non avviene per semplice processo quasi meccanico di disidratazione, ma attraverso fasi intermedie.

Alla classe dei corpi che non eterificano bisogna aggiungere ancora i solfati di magnesio e di manganese, il cloruro d'argento, il bromuro piomboso e in generale i nitrati e i carbonati e tutti i sali a radicale acido molto debole.

Riferirò alcune di queste esperienze:

47. *Solfato di magnesio.* — Feci bollire pesi uguali di alcool e di sale cristallizzato per $4^h 30'$: riottenni l'alcool inalterato.

48. *Solfato di manganese.* — Impiegai gr. 3 di alcool e grammi 0, 3 di sale cristallizzato e feci ricadere per 4 ore: non avvenne eterificazione; il residuo salino era completamente solubile in acqua.

49. *Cloruro d'argento.* — Impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,20 di sale ben lavato e ancora umido e feci bollire per 4^h: riottenni l'alcool inalterato.

50. *Bibromuro di piombo.* — Alcool gr. 4 e sale ben cristallizzato — campione che ho trovato in laboratorio — gr. 0,15 a ricadere per 4 ore: non avvenne eterificazione.

(1) Beilstein, I vol. 217 e Monats 2, 200.

51. *Nitrato di nichel.* — Alcool gr. 3 e sale gr. 0,3 a ricadere per 1^h 10': il prodotto conteneva discreta quantità di aldeide benzoica, riconosciuta per l'azione della fenilidrazina, assieme ad ossido di nichel: distillò tra 195°-205° ed era alcool: non avvenne quindi eterificazione, ma ossidazione blanda.

52. *Carbonato di piombo.* — Feci bollire a ricadere pesi uguali di sale e di alcool e riottenni questo inalterato.

L'etere benzilico è stato studiato da Cannizzaro, che lo scoperse [1], e poi da Lowe [2]. Aggiungerò intorno ad esso qualche altra notizia.

È noto che distillandolo a pressione ordinaria non si riesce ad ottenerlo del tutto puro, perchè si decompone in piccola parte in aldeide benzoica e toluene. Ad evitare quest'inconveniente distillai la frazione quasi pura raccolta tra 294°-296° nel vuoto frazionatamente col mio solito apparecchio: a cm. 9 di mercurio passò piccolissima quantità di prodotto sino a 203°, il resto tra 223,5-224° e rimase uno scarsissimo residuo giallo; ridistillando la frazione 223,5°-224° sotto 2 cm. di mercurio di pressione passò piccolissima quantità di liquido al di sotto di 200° e tutto il rimanente tra 200°-201°. Il prodotto così ottenuto non aveva quasi affatto l'odore di aldeide benzoica, ma lo riacquistò col riposo di una notte; ciò dimostra che anche a temperatura ordinaria, per quanto in piccolissima parte, come mi dimostrò la determinazione del peso molecolare, avviene la decomposizione sudetta.

All'analisi gr. 0,2274 di prodotto, purificato come ho detto, fornirono gr. 0,7064 di CO_2 e gr. 0,1443 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{14}H_{14}O$
C	84,72	84,85
H	7,05	7,07

Col metodo crioscopico:

(1) L. c.
(2) Ann. Chemie 241, 374.

Nella benzina.

Concentrazione	Abbas. term.	Peso molecolare
3,6653	1^0,009	178
5,4047	1^0,480	179

Nell'acido acetico.

Concentrazione	Abbas. term.	Peso molecolare
3,5049	0^0,712	192
5,2811	1^0,035	199

Per $C_{14}H_{14}O$ si calcola p. m. 198.

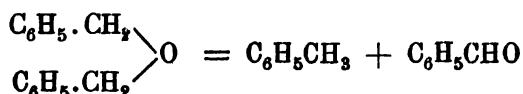
I valori ottenuti con quest' ultimo solvente dimostrano che il prodotto usato si può considerare come puro e la decomposizione in aldeide e toluene a temperatura ordinaria è limitatissima.

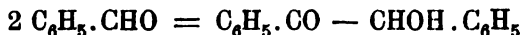
Ho osservato inoltre che questo processo di decomposizione viene accelerato dal sodio: se si fa ricadere 1 molecola di etere benzilico puro con un'atomo di questo metallo in corrente d' idrogeno, il sodio sparisce, si forma una sostanza solida gelatinosa, mentre del liquido ricade. Dopo mezz'ora d'ebollizione, trattando prima con un po' di alcool per far consumare quel po' di sodio che resta inalterato, e quindi con acqua, ed estraendo con etere, dalla soluzione acquosa alcalina, acidificando, precipita acido benzoico in discreta quantità, e dall'etere si ottiene notevole quantità di toluene sino a 115°, poi la temperatura sale molto rapidamente sino a 290° e da questo punto sino a 320° si possono raccogliere diverse piccole frazioni, le quali tutte col riposo e alcune in seguito all' innesto di cristalli dànno una bella sostanza bianca cristallizzata, che separata dall' olio che l'inquina e spremuta tra carta cristallizza bene dall' alcool. Essa presenta tutti i caratteri della benzoina, difatti

Gr. 0,2154 di sostanza fornirono gr. 0,6252 di CO_2 e gr. 0,1120 di H_2O;

trovato %	calcolato per $C_{14}H_{12}O_2$
79,16	79,24
5,78	5,66

Fonde a 130-132°. L'etere benzilico quindi in presenza del sodio si è decomposto anzitutto in toluene e aldeide benzoica, secondo la nota equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>O = C_6H_5CH_3 + C_6H_5CHO$$

e mentre l'idrocarburo è rimasto inalterato e c'indica il processo, l'aldeide in parte si è ossidata in acido benzoico ed in parte si è polimerizzata in benzoina, analogamente a quanto avviene per l'azione su di essa di una soluzione acquosa alcoolica di cianuro di potassio:

$$2\,C_6H_5.CHO = C_6H_5.CO - CHOH.C_6H_5$$

Al contrario facendo bollire l'etere con fenilidrazina in soluzione acetica resta indecomposto; e così avviene pure con l'anilina e il fenolo messi con esso a bollire direttamente in rapporto molecolare: malgrado quindi la presenza dei due fenili, radicali negativi, il comportamento di quest'etere differisce ancora di molto da quello delle anidridi acide.

L'anidrida cromica in soluzione acetica (8 mol. su 3 di sostanza) l'ossida subito in acido benzoico. Invece per ebollizione prolungata per 2 ore con soluzione alcoolica di potassa fornisce piccola quantità di quest'acido e il resto rimane inalterato.

II.

Alcool cuminico.

L'alcool cuminico mi fu fornito in parte dalla fabbrica Kahlbaum e in parte l'ho preparato in laboratorio per riduzione dell'aldeide cuminica col metodo di Fileti [1]. Impiegai sempre prodotto bollente a 242°.

Per il suo prezzo elevato vi ho eseguito quasi esclusivamente

[1] Loco cit.

saggi con quei corpi inorganici, che diedero risultati negativi con l'alcool benzilico.

Distinguerò anche in questo caso diversi gruppi, secondo la varietà del comportamento.

A. *Gruppo dei sali che non eterificano l'alcool benzilico, ma eterificano il cuminico.*

1. *Cloruro d' argento. a).* Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,15 di sale ben lavato con acqua bollente e ancora umido e feci bollire a ricadere a pressione ordinaria per 30'. All'ebollizione crepitio acuto. Dopo raffreddamento il sale era di colorito bruno e il liquido rossastro e conteneva delle goccioline di acqua in sospensione. Decantato, scacciata l'acqua, passò circa metà del prodotto tra 235-300° (con sosta un po' più lunga tra 238-245°) e altrettanto tra 300-360°, e rimase uno scarsissimo residuo a p. e. superiore ai 360°, che col raffreddamento divenne solido. Le due frazioni raccolte, ridistillate frazionatamente nel vuoto, fornirono alcool inalterato ed etere in quantità quasi uguale.

b). Per ricercare se la maggiore sensibilità di quest'alcool rispetto al benzilico si dovesse attribuire alla temperatura più elevata alla quale bolle, riscaldai un miscuglio preparato come nell'esperienza precedente a bagno d'olio per un'ora soltanto tra 203-270°, dopo raffreddamento estrassi il prodotto con etere etilico, lavai bene con acqua e lo distillai, riottenni la medesima quantità di etere cuminico. Mi assicurai d'altra parte che un'altra frazione del medesimo sale riusciva sempre inattivo sull'alcool benzilico.

Il cloruro d' argento credo si possa impiegare con grande vantaggio per determinare molte altre condensazioni nelle quali altri sali riescono troppo energici. Mi riservo di studiarlo in questo senso.

2. *Solfato di magnesio.* Impiegai gr. 3 di alcool e gr, 0,3 di sale cristallizzato ed eseguii pure due esperienze, una alla temperatura d' ebollizione e l' altra a 200°.

a). All'ebollizione: feci ricadere per 20' e sospesi perchè osservai che sulle pareti del pallone si andava depositando una sostanza gialla. Dopo raffreddamento il liquido, colorato in giallo, era an-

cora scorrevole. Distillato fornì soltanto circa il 25 % di etere e il resto alcool inalterato.

Il sale non si sciolse completamente nell' acqua nè a freddo nè all'ebollizione, si sciolse invece per l' aggiunta di un po' di acido solforico diluito.

b). A 200°: riscaldai a bagno d'olio per un'ora e mezza, per l'acqua di cristallizzazione che il sale conteneva, malgrado la temperatura bassa, il prodotto incominciò a ricadere e con crepitio fin da quando il bagno segnava 160° e a 200-205° ricadeva con una certa frequenza (16 goccie al minuto primo). Dopo raffreddamento aggiunsi al prodotto un pò di etere e lo lavai ripetutamente con acqua distillata per asportare ogni traccia di sale: ottenni la medesima quantità di etere dell'esperienza precedente.

3. *Solfato di manganese.* È interessante il comportamento di questo sale sull'alcool cuminico: adoperato nel rapporto di 0,1 : 3 dopo 20′ d' ebollizione l' aveva lasciato quasi del tutto inalterato, e dopo 2^h e 20′ circa, tre quarti di alcool erano ancora inalterati, si era formato poco etere e maggiore quantità di prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 360°. Si ottiene invece grande quantità di questi prodotti assieme a poco alcool e pochissimo etere se si adopera nel rapporto di 0,3 : 3 e si fa bollire per un'ora.

Avviene quasi come tra l'alcool benzilico e il cloruro di nichel, sale che invece si comporta un pò diversamente con l' alcool cuminico.

4. *Cloruro di nichel esente di cobalto.* Eseguii tre esperienze in condizioni diverse.

a). Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,3 a ricadere per un'ora: riottenni circa un terzo di alcool inalterato e tutto il rimanente erano prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 360°.

b). Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,1 a ricadere per 8′: riottenni circa un terzo di alcool inalterato, poco più di un terzo di etere cuminico p. e. 300-360° e rimase nel pallone uno scarso residuo bollente al di sopra di 360°.

c). Alcool e sale nel rapporto 3 : 03, riscaldati a bagno d'olio a 200° per 10′: trattando il prodotto della reazione con le solite cure, ottenni quasi i medesimi risultati dell' esperienza seconda.

Moderando quindi la reazione, facendo uso di piccolissima quantità di sale ovvero riscaldando soltanto sino a 200° si riesce a trasformare quest'alcool in etere.

5. *Bromuro di piombo.* Agisce molto difficilmente sull'alcool cuminico e potrei quasi ascriverlo al gruppo seguente. Gr. 2,5 di alcool furono fatti bollire a ricadere con gr. 0,1 di sale per un'ora. Nulla notai a caldo. Distillando il prodotto, passò quasi tutto l'alcool cuminico inalterato a 241-243° e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 270-280°, accennando così alla formazione di tracce d'etere o altri prodotti di condensazione.

B. *Gruppo delle sostanze inorganiche che non eterificano l'alcool cuminico.*

6. *Potassa.* Impiegai per gr. 2 di alcool circa gr. 1 di potassa all'alcool e feci ricadere a bagno d'olio. All'ebollizione la massa andò rigonfiandosi e dopo circa 10′ il liquido che ricadeva era così scarso che fui costretto a sospendere la reazione. Dopo raffreddamento dal pallone emanava odore di cimene, mentre mancava quasi del tutto quello di aldeide cuminica, che notai soltanto debolmente trattando la massa con acqua. Estrassi l'olio con etere, filtrai la soluzione eterea tra carta asciutta e distillai: scacciato il solvente, la temperatura salì rapidamente sino a 170° e sino a 180° passò qualche goccia, poscia continuò a salire rapidamente e tra 240-244° passò tutto il rimanente come alcool inalterato. Le gocce raccolte tra 170-180° contenevano cimene.

Le acque di lavaggio, acidificate con acido solforico diluito, diedero un precipitato bianco, alquanto abbondante, che, cristallizzato dall'acqua, fuse a 116-117°: era acido cuminico.

Quantunque non abbia ottenuto alcuna traccia di etere o di aldeide, la formazione del cimene e dell'acido cuminico si potrebbero interpretare ammettendo che nella prima fase della reazione si sia formato l'etere, il quale in quelle condizioni ha subito la nota decomposizione in cimene e aldeide, dei quali il primo è rimasto e l'altra si è ossidata in acido cuminico. Però i risultati che ho ottenuto con altri idrati e ossidi metallici e l'assenza assoluta d'etere m'inducono a ritenere quest'interpretazione poco probabile;

e credo invece che, per l'azione della potassa, l'alcool cuminico direttamente si sia in parte ossidato in aldeide e quindi in acido cuminico e in parte nello stesso tempo ridotto in cimene.

7. *Idrato ferrico.* Alcool gr. 3 e idrato gr. 0,3 a ricadere a bagno d' olio per un' ora: riottenni l' alcool del tutto inalterato p. e. 241-243°.

8. *Ossido di zinco.* Alcool gr. 3 e ossido gr. 0,3 a ricadere per un'ora: riottenni ugualmente l'alcool inalterato.

9. *Solfato sodico anidro.* Alcool gr. 3 e sale anidro — che aveva subito la doppia fusione — gr. 3 a ricadere per un'ora, l'alcool rimase inalterato.

10. *Soluzione di bisolfito sodico.* Impiegai per gr. 1 di alcool due gocce di soluzione acquosa satura di bisolfito, preparato da recente e feci ricadere per 3 ore. Il liquido ingiallì, dando dei sussulti, ma, quantunque la scarsa quantità di prodotto non abbia permesso una esatta distillazione frazionata, non ottenni sostanza bollente al di sopra di 245°.

11. *Fosfato bisodico.* Alcool gr. 3 e sale gr. 0,3 a ricadere per un'ora: l'alcool rimase inalterato.

12. *Cloruro di calcio.* Alcool gr. 3 e sale fuso gr. 3 a ricadere per un' ora: riottenni ugualmente l' alcool inalterato senza alcun principio d'eterificazione.

Come si vede da queste esperienze, che ho creduto superfluo di moltiplicare, anche per non incorrere in una spesa non indifferente per le risorse di questo laboratorio, analogamente all'alcool benzilico e a quelli alifatici, il cuminico non viene eterificato nè dagli ossidi, nè dagl'idrati e inoltre dai sali dei metalli alcalini e alcalino terrosi, per quanto possano essere avidi di acqua.

Accennerò finalmente le seguenti due altre esperienze, eseguite per completare il confronto con l'alcool benzilico.

13. *Cloruro di benzile.* Invece di preparare il cloruro di cu-

minile, feci uso di questo cloruro, che aveva pronto, e riscaldai a ricadere gr. 2,5 di alcool e gr. 0,1 di cloruro per 30′; la maggior parte del prodotto ottenuto distillò tra 220-245°, poi la temperatura salì rapidamente, passarono poche gocce sino a 360° e rimase nel palloncino un discreto residuo, bollente a temperatura superiore.

14. *Ioduro di zinco.* Si comporta sull'alcool cuminico come sul benzilico: facendo bollire gr. 2 di alcool con gr. 0,1 di sale per 30′ ottenni, assieme a poco alcool inalterato, un prodotto bollente al di sopra di 360°.

In tutte le reazioni positive anche l'etere cuminico si ottiene assieme a piccola quantità dei suoi prodotti di scissione cimene e aldeide cuminica, e perciò ho trascurato sempre di accennarli. A causa di questa scissione e di altre condensazioni che si determinano a temperatura elevata, l'etere cuminico non si riesce ad ottenerlo del tutto puro: se si distilla a pressione ordinaria non si ha quasi mai una vera sosta della temperatura; passato l'alcool, sale gradatamente al di sopra di 300 e di 360°; e se la frazione raccolta tra 300-360°, o anche tra limiti più ristretti, si ritorna a distillare incominciava a bollire a circa 170°, poi temperatura sale rapidamente e a circa 300° ripiglia la lenta corsa ascendente senza alcuna sosta, e resta sempre un residuo bollente al di sopra di 360°.

Migliori risultati si ottengono invece con la distillazione frazionata nel vuoto: io ho impiegato la frazione raccolta tra 300-360°: sotto un centimetro e mezzo di mercurio di pressione incominciò a distillare a circa 150°, ma la temperatura salì con una certa rapidità e a 261° rimase ferma, distillando la maggior parte del prodotto. Ritornai a distillare frazionatamente nel vuoto questa porzione raccolta a punto d'ebollizione costante; con una pressione di mezzo centimetro di mercurio incominciò anche in questo caso l'ebollizione a circa 150°, ma la temperatura sali molto rapidamente, si fermò a 254° e distillò la massima parte del prodotto.

Malgrado però questa costanza nel punto d'ebollizione l'etere però non era del tutto puro: conservava l'odore di aldeide cuminica e

le seguenti determinazioni di peso melecolare in soluzione acetica — col quale solvente l'etere benzilico fornì valori teorici — mostrò in quale piccola misura conteneva ancora i suoi prodotti di scissione aldeide e cimene.

Concentrazione	Abbass. term.	Peso molecolare
1,4020	$0^0,228$	240
2,3143	0 ,364	248

Per $(C_{10}H_{13})_2O$ si calcola p. m. = 282

Il sodio, come per l'etere benzilico, facilita questa decomposizione; basta riscaldarne un po' in tubo da saggio e trattare il prodotto come ho descritto per quell'etere, affinchè si riesca a constatare la formazione del cimene e dell'acido cuminico, assieme alla cuminoina che, essendo in piccola quantità e mescolata ad altri prodotti di condensazione, molto difficilmente si riesce a separare.

Descriverò in prossime memorie alcuni eteri che con altri metodi non si era riuscito finora a preparare, il comportamento speciale degli alcooli primarî non saturi, quello degli alcoli secondari e terziari oltre che dei poliatomici e dei miscugli, e mi riservo ad estendere lo studio sistematico dei sali ad altre classi di corpi ed a condensazioni di natura diversa.

Cagliari, istituto di chimica generale dell'Università, 8 dicembre, 1900.

Sopra i derivati di amminofenoli con anidridi ed acidi bibasici;

nota di A. PIUTTI.

In questi ultimi anni da alcuni miei allievi e da me si son pubblicati parecchi lavori sull'azione di acidi bibasici organici (anche sotto forma di eteri ed anidridi) sopra ammoniaca, ammine ed amminofenoli [1].

Un fatto di tautomeria (caratterizzata dal colore bianco e giallo dei composti) che venne osservato nei derivati ftalici dell'anisidina e della fenetidina, mi indussero ad estendere quelle ricerche facendo studiare alcuni casi speciali dai laureandi dello scorso anno (v. Rend. Acc. Scienze fis. e mat., XXXVIII, 33) e riprendere in questo l'argomento con maggiore ampiezza allo scopo di mettere in correlazione le osservazioni e dedurne possibilmente qualche conclusione per la conoscenza della tautomeria, così intimamente legata alla costituzione dei composti del carbonio.

Si sono perciò studiati e si stanno attualmente ancora studian-

[1] A. Piutti, Azione di anidridi ed acidi bibasici sopra p-amidofenolo ed eteri corrispondenti. Rend. Acc. Reale di Napoli. Marzo 1893.

Id., Azione dell'acido succinico sopra il p-amidofenolo ed eteri corrispondenti. Gazz. ch. ital., XXV, 509; XXIX, 84.

Id., Azione dell'ammoniaca sopra l'anidride maleica (Sint. asparagine), Gazz. chim. ital., XXVII, 443.

A. Piutti ed E. Giustiniani, Sopra i derivati maleinici di alcune ammine aromatiche. Gazz. chim. ital., XXVI, 433; Ber. R. 658.

A. Piutti e R. Piccoli, Intorno all'azione dell'etere ossalico sui p-amidofenoli. Rend. Acc. R. di Napoli, Genn. 1898; Gazz. chim. ital., XXVIII, I, 284; Ber. XXXI, 330.

Id. id., Azione dell'anidride ftalica sulla p- e m-ossidifenilamina. Rend. Acc. R. di Napoli, Marzo-Aprile 1898; Gazz. chim. ital., XXVIII, 370, Ber., XXXI, 1327.

E. Giustiniani, Composti degli acidi malico e fumarico colle ammine aromatiche. Gazz. chim. ital., XXIII, I, 168.

Id., Sui derivati maleinici di alcune ammine aromatiche. Gazz. chim. ital., XXVIII, II, pag. 189.

Castellaneta Ernesto, Azione dell'anidride ftalica sopra p-amidofenolo ed eteri corrispondenti (Tesi di laurea). Orosi 1893, p. 289.

Id., Azione dell'acido ossalico e malonico sopra il p-amidofenolo ed i suoi eteri, Gazz. ch. ital., XXV, II, 527.

Campanaro G., Azione dell'acido malico sul p-amidofenolo, Gazz. chim. ital., XXVIII, II, pag. 192.

Bolezzi G., Sopra la Salicil-p-fenetidina ed alcuni suoi derivati, Gazz. chim. it., II, 197,

do da me e da altri miei allievi le reazioni degli amminofenoli (*p-amminofenolo, anisidina e fenetidina*) cogli acidi *fumarico, mesaconico cincomeronico, ftalonico, piruvico, succinilsuccinico* (sotto forma di etere) e colle anidridi *maleica, citraconica, itaconica, pirocinconica, canforica;* nonchè nuovamente dell'*anidride ftalica* e delle diverse *anidridi idroftaliche.* Anche i derivati degli acidi *aconitico, pirotartrico* e *crotonico* sono stati presi in esame a chiarimento di reazioni.

Scopo della presente notizia è di prender data e riservarmi per qualche tempo il campo di queste ricerche che ho intenzione di estendere anche ad altri acidi ed amminofenoli (*o-* e *p-amminofenoli, amminonaftoli,* ecc.) e che avrò l'onore di comunicare in seguito.

R. Università di Napoli, Istituto di Chimica farmaceutica.

MEMORIE GIUNTE PER LA PUBBLICAZIONE

	Data d'arrivo
Spica P. — Sul preteso cangiamento delle proprietà dell'alluminio	10 maggio 1901
Bakunin M. — Sulla sintesi degli acidi non saturi e sui loro prodotti di disidratazione	» » »
Rimini G. — Sopra una nuova reazione delle aldeidi	» » »
Ponzio G. — Sul fenildinitrometano	17 » »
Betti M. — Reazione generale di condensazione fra β naftolo, aldeidi ed ossime	25 » »
Mazzara G. — Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'ac. protocatetico, 2.ª . .	28 » »
Oddo G. — Sui due monocloruri di jodio e metodo per determinare se le sostanze nel solidificare si polimerizzano	» » »
Id. — Sull'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia.	» » »
Id. — Sul tricloruro di jodio	» » »
Id. — Sulle anidridi solforica e disolforica . . .	» » »
Id. — Sopra un nuovo azotometro applicabile alla pompa Sprengel	29 » »

Prof. Dr. A. CLASSEN

Ausgewählte Methoden
der
Analytischen Chemie

Brannschweig — Frid. Vieweg und Sohn 1901

Di questa opera importantissima è stato pubblicato il vol. I. — L'opera comprende i metodi di analisi qualitativa e quantitativa, l'analisi elettrolitica e volumetrica e le applicazioni principali alle analisi tecniche.

Prezzo di ogni fascicolo separato L. 4.

ANNO XXXI, 1901 (Parte I) FASCICOLO V.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Prezzo di abbonamento L. 30 all'anno

Abbonamento per l'estero L. 34 all'anno

INDICE

Avvertenze: — 1°. Non si darà corso ad alcun reclamo per mancata recezione, che perverrà oltre il mese dalla pubblicazione del fascicolo al quale si riferisce; — 2°. Per dare corso alla richiesta di cambiamento d'indirizzo, occorre accompagnarvi la fascetta con la quale si riceve il fascicolo.

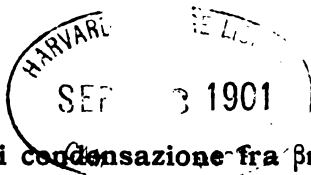
ROMA
presso
LA DIREZIONE DELLA «GAZZETTA CHIMICA»
Via Panisperna, 89.

Pubblicato il 1901.

ELENCO DEGLI ABBONATI

CHE HANNO PAGATO PEL 1901

38. Laboratorio Chimico della Scuola degli Ingegneri — Torino.
39. R. Istituto Tecnico Superiore — Milano.
40. Prof. C. Giannetti — Siena.
41. R. Istituto Tecnico — Teramo.
42. Prof. G. Grassi-Cristaldi — Catania.
43. Lab.° di Chimica Generale — Catania.

Stampato nella Tipografia « Lo Statuto »
Palermo — via Monteleone, 23.

Reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine;

nota II di MARIO BETTI.

(Giunta il 13 gennaio 1901).

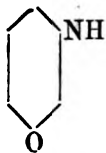
Sintesi di derivati ossazinici.

Parte teorica.

In una precedente pubblicazione (¹) è stato dimostrato che una molecola di β naftolo, due di aldeide benzoica e una di ammoniaca riunite in soluzione alcoolica, reagiscono spontaneamente fra di loro e, con eliminazione di due molecole di acqua, si condensano secondo l'equazione:

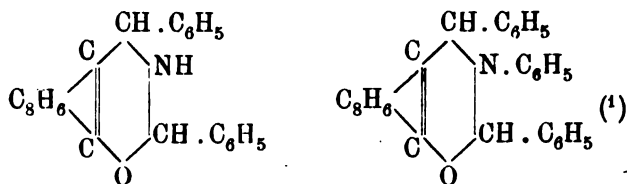
$$C_{10}H_8O + 2\,C_6H_5CHO + NH_3 = C_{24}H_{19}ON + 2\,H_2O\ .$$

La condensazione avviene egualmente anche impiegando, invece dell'aldeide benzoica e dell'ammoniaca, un'altra aldeide e un'amina primaria, tanto della serie aromatica che di quella grassa.

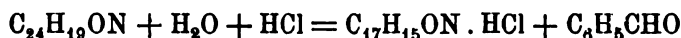
Riguardo alla struttura dei composti che in tal modo si ottengono fu allora messa innanzi la supposizione che essi si possano considerare come derivati del nucleo orto-ossazinico. Ma le ricerche riferite più avanti, istituite appunto collo scopo di mettere in chiaro la costituzione di questi derivati, fanno ora concludere che essi contengono invece il nucleo meta-isossazinico:

La dimostrazione di una tale struttura è fornita da alcune trasformazioni che subiscono due composti già descritti nella nota

(¹) Gazz. chim. it., vol. XXX, (II), p. 810.

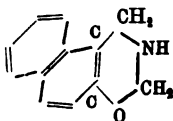
precedente. Sono quelli che provengono dalla reazione dell'ammoniaca o dell'anilina colla benzaldeide e il βnaftolo; secondo lo schema ora scritto avrebbero le seguenti formule di costituzione:

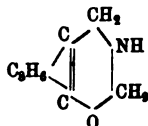
$$C_8H_6\left\langle\begin{array}{l}C\diagup CH.C_6H_5 \diagdown NH \\ C\diagdown O \diagup CH.C_6H_5\end{array}\right. \qquad C_8H_6\left\langle\begin{array}{l}C\diagup CH.C_6H_5 \diagdown N.C_6H_5 \\ C\diagdown O \diagup CH.C_6H_5\end{array}\right. \quad (^1)$$

Come è già stato accennato (²), per quanto il composto del β-naftolo colla benzaldeide e l'ammoniaca sia molto resistente verso gli agenti chimici, pure se si fa bollire a lungo con acido cloridrico di media concentrazione svolge dell'aldeide benzoica e si trasforma in una nuova sostanza.

Dall'analisi di questa risulta, che delle due molecole di benzaldeide entrate a far parte del composto primitivo, una sola, per idrolisi, si è staccata e che si è formato un cloridrato secondo la equazione seguente:

$$C_{24}H_{19}ON + H_2O + HCl = C_{17}H_{15}ON . HCl + C_6H_5CHO$$

La base separata da questo cloridrato è solida, ben cristallizzata e dà valori analitici corrispondenti a quelli che si calcolano per

(¹) Per maggior comodità, nelle formule di questi composti non trascrivo per esteso i due esagoni del βnaftolo. La relazione del nucleo naftalico con quello ossazinico risulta in modo egualmente chiaro tanto dalla formula seguente:

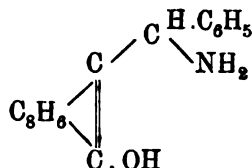
[naphthalene rings fused with C / CH₂ / NH / CH₂ / O ring]

che da quella più breve adottata:

$$C_8H_6\left\langle\begin{array}{l}C\diagup CH_2 \diagdown NH \\ C\diagdown O \diagup CH_2\end{array}\right.$$

(²) Loco cit., p. 313.

una molecola di βnaftolo, una di aldeide e una di ammoniaca, unite per l'eliminazione d'una molecola d'acqua.

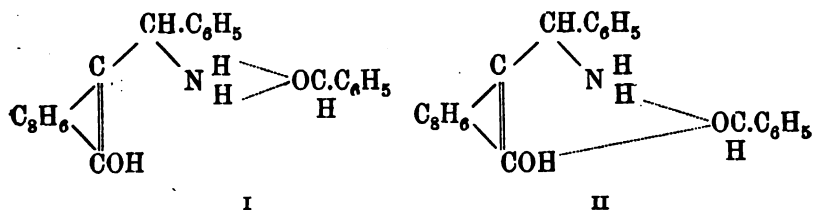
Assai facilmente si giunge a stabilire in quale ordine stanno concatenati i tre aggruppamenti. Il composto, di reazione basica, non è dotato di grande stabilità. Facendolo bollire con acqua o con alcool acquoso dà un leggero odore di ammoniaca, che si svolge in più gran copia per l'azione a caldo della potassa caustica diluita. Con anidride acetica dà facilmente un derivato biacetilico.

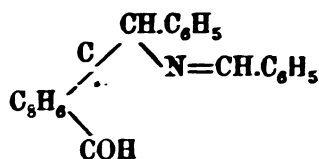
Queste proprietà fanno riconoscere che nella molecola del derivato devono esistere liberi l'ossidrile naftolico e un residuo ancora idrogenato dell'ammoniaca. Per un prodotto che risulta da βnaftolo, benzaldeide e ammoniaca, unite con eliminazione di una molecola d'acqua e dotato di tali proprietà, non si può normalmente ammettere altro che la seguente costituzione:

$$C_8H_6\left\langle\begin{array}{l} C - CH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_5\\ NH_2\end{array}\right. \\ \| \\ C.OH \end{array}\right.$$

Stabilita la struttura di tale base amidica (βnaftol benzalamina), si può, per mezzo di questa, arrivare di nuovo alla sintesi del composto primitivo, facendola reagire con una molecola di benzaldeide, colla quale si condensa facilmente, mentre si elimina una molecola d'acqua.

Questa unione della base amidica coll'aldeide benzoica si può rappresentare coi due seguenti schemi di reazione:

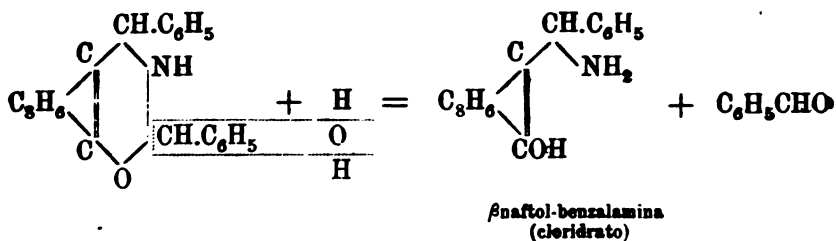
$$C_8H_6\left\langle\begin{array}{l} C - CH.C_6H_5 - N\begin{array}{l}H\\ H\end{array} > OC.C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H \\ COH \end{array}\right. \qquad C_8H_6\left\langle\begin{array}{l} C - CH.C_6H_5 - N\begin{array}{l}H\\ H\end{array} \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad > OC.C_6H_5 \\ COH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H \end{array}\right.$$

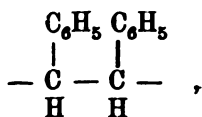
I II

Secondo lo schema I, si formerebbe un derivato del βnaftolo a catena laterale aperta:

$$C_8H_6\begin{cases} C\diagup CH.C_6H_5 \diagdown N{=}CH.C_6H_5 \\ COH \end{cases}$$

Ma per l'analogia con ciò che si verifica per il composto anilinico, più avanti esaminato, siamo portati ad escluderlo. Infatti, come già è stato detto, nella reazione generale si possono impiegare, invece dell'ammoniaca, anche le amine primarie e si ottengono in egual modo corrispondenti prodotti di condensazione. Se questi prodotti contenessero una catena laterale aperta della configurazione descritta, mentre si potrebbero formare usando l'ammoniaca, questo non sarebbe più analogamente possibile colle basi primarie.

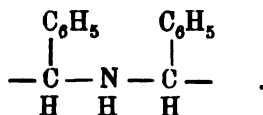
Rimane lo schema II che invece ci porta ad ammettere pel composto primitivo la struttura di un derivato del nucleo ossazinico. Secondo tale costituzione ecco come l'acido cloridrico, per idrolisi, produce la scissione di una molecola di benzaldeide e forma il cloridrato della base amidica:

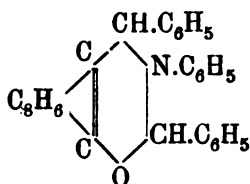
$$C_8H_6\begin{cases} C\diagup CH.C_6H_5 \diagdown NH \\ C\diagdown O \diagup CH.C_6H_5 \end{cases} + \begin{matrix} H \\ O \\ H \end{matrix} = C_8H_6\begin{cases} C\diagup CH.C_6H_5 \diagdown NH_2 \\ COH \end{cases} + C_6H_5CHO$$

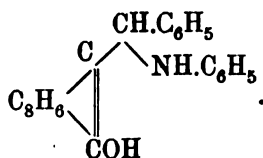
β-naftol-benzalamina
(cloridrato)

Anche il fatto che in questa reazione di scissione si stacca una sola delle due molecole di aldeide, è in accordo colla formula di struttura proposta, perchè se nel composto primitivo le due molecole di benzaldeide fossero direttamente unite fra loro:

$$\begin{matrix} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ -\,C\,- & C\,- \\ H & H \end{matrix},$$

sarebbe assai poco probabile che una tale concatenazione potesse

spezzarsi, mentre l'apertura del nucleo diviene molto facilmente comprensibile ammettendo che i due resti aldeidici siano tenuti legati dal resto immidico dell'ammoniaca:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & C_6H_5 & & C_6H_5 & \\
 & | & & | & \\
- & C & - N - & C & - \\
 & H & H & H &
\end{array}
$$

In modo assai più semplice potei stabilire che il composto che deriva da β naftolo, benzaldeide e anilina ha struttura eguale a quello esaminato ora e che perciò gli spetta la formula seguente:

$$
C_8H_6 \left\langle \begin{array}{l} C \diagup CH.C_6H_5 \diagdown N.C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad | \\ C \diagdown O \diagup CH.C_6H_5 \end{array} \right.
$$

Questo composto, per analogia con quello ora descritto, bollito a lungo con acido cloridrico dovrebbe scindersi in aldeide benzoica e in un derivato della costituzione:

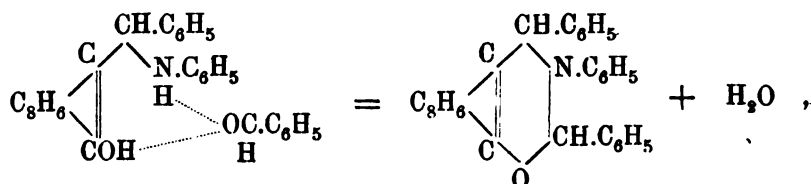
$$
C_8H_6 \left\langle \begin{array}{l} C \diagup CH.C_6H_5 \diagdown NH.C_6H_5 \\ \| \\ COH \end{array} \right. .
$$

Tale sostanza è già stata preparata e si trova descritta in una mia recente nota (1), come prodotto d'addizione della benzalanilina al βnaftolo. La formazione di questo composto sta in rapporto colla somiglianza che manifestano nelle proprietà chimiche *il metino in posizione α del βnaftolo,* e il metilene a funzione acida degli eteri acetacetico, malonico, ecc.

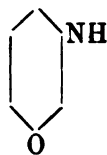
Già nella pubblicazione ora ricordata è detto che il derivato è

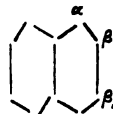
(1) Gazz. ch. ital., vol. XXX, (II), p. 804.

assai instabile verso gli acidi anche diluiti, così che, se pure si formasse per l'azione dell'acido cloridrico sul composto primitivo, sarebbe subito alla sua volta decomposto. Ma si può risolvere la questione procedendo in senso inverso, e, prendendo come punto di partenza questo prodotto d'addizione, giungere alla sintesi del composto ossazinico. Infatti se si fa reagire con una molecola di aldeide benzoica, si forma un composto che è affatto identico a quello fornito, secondo la reazione generale, da una molecola di βnaftolo, due di benzaldeide e una di anilina.

Ora la condensazione fra βnaftol-benzalanilina e benzaldeide non può avvenire che secondo lo schema seguente:

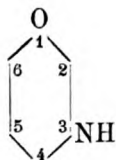
$$C_8H_6\left\langle \begin{matrix} C - CH.C_6H_5 - N.C_6H_5 \\ \text{H} \cdots \\ COH \cdots \end{matrix} \right. \; + \; OC.C_6H_5 \atop H \quad = \quad C_8H_6\left\langle \begin{matrix} C - CH.C_6H_5 - N.C_6H_5 \\ C - O - CH.C_6H_5 \end{matrix} \right. \; + \; H_2O \, ,$$

e quindi è confermata anche per il composto dell'anilina la struttura di derivato ossazinico ([1]).

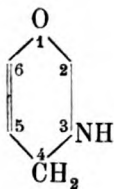
Quanto precede fa legittimamente concludere, che la reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine, conduce alla sintesi di derivati del nucleo:

([1]) Riguardo alla struttura del derivato dell'ammoniaca studiato per il primo resta ancora un punto da definire. Il nucleo naftolico è impegnato con quello ossazinico per mezzo di due atomi di carbonio, uno quello fenico, l'altro in posizione orto con questo. Dei due atomi di carbonio α e β,, in posizione orto con quello fenico è stato prescelto quello in α. Prima di tutto è specialmente quello, che dotato di proprietà particolari, entra più frequentemente in reazione. Inoltre per l'analogia del composto anilinico, del quale mi sono ora occupato, resta definita nettamente la questione. La sintesi di questo per mezzo della βnaftol-benzal-anilina mostra all'evidenza che nella formazione del nucleo βnaftossazinico è direttamente impegnato il metino in α.

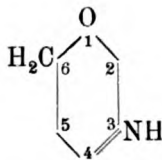
α β β,

Nomenclatura. Derivati contenenti questo nucleo si ottengon ora per la prima volta; nasce perciò anche la questione, come debbano essere denominati in relazione alla loro costituzione, quando non si voglia, seguendo l'idea e l'esempio di Knorr, adottare un nome convenzionale speciale per le nuove concatenazioni cicliche eterogenee.

Secondo O. Widmann [1], che fu il primo a proporre un sistema di nomenclatura pei diversi nuclei azotati, tali composti si dovrebbero riferire al nucleo della meta-azossina o mazossina, ma questi e alcuni altri nomi proposti da Widmann, oltre all'essere poco estetici, si scambiano anche facilmente con altri, e perciò Knorr [2] proponeva la parola " *ossazina* „ per nuclei di sei termini, contenenti azoto e ossigeno.

Nel *Lexicon der Kohlenstoff Verbindungen* del Richter [3] si trova col nome *1.3 isoxazina* il nucleo:

O
1 6 2
5 3 NH
4

del quale possono esistere due forme, che nel libro non figurano, ma che per l'analogia con altre debbon essere distinte così:

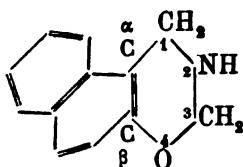
O
1 6 2
5 3 NH
4
CH$_2$

1 . 3 isossazina (4)

O
H_2C 1 6 2
5 3 NH
4

1 . 3 isossazina (6)

Se però il nucleo ossazinico è combinato con quello del βnaftolo, come nei composti ora studiati, riferendoci agli esempi di derivati simili citati dal Richter, bisogna dare a una tale configurazione il nome di *4,2-βnaftoisossazina*, e così risulta completamente definita.

(1) Journ. f. Pr. Ch., N. F. **38**, 197.
(2) Berichte, **22**, 2081.
(3) Ediz. 1900, p. 19.

È in tal modo fissata la posizione dell' ossigeno rispetto al nucleo naftalico e la posizione dell'azoto rispetto all'ossigeno; non è poi necessario indicare il luogo del doppio legame perchè il nucleo isossazinico non può averne che uno soltanto e il nucleo naftolico, in tale configurazione, non può sciogliere quello in relazione col carbonio fenico.

α CH_2
C 1 2 NH
3 CH_2
C 4
β O

4,2-βnaftoisossazina

Secondo tale nomenclatura il derivato della reazione fra βnaftolo, benzaldeide e ammoniaca si chiamerà:

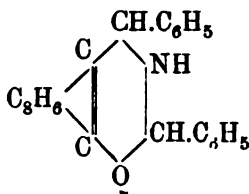
1,3 difenil-4,2-βnaftoisossazina

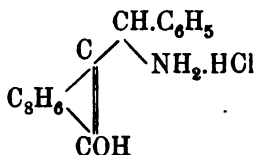
e il corrispondente composto anilinico:

1,2,3 trifenil-4,2-βnaftoisossazina.

Parte sperimentale.

I. *1,3 difenil-4,2 βnaftoisossazina.*

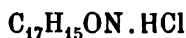
$CH.C_6H_5$
C NH
C_8H_6
C $CH.C_6H_5$
O

Azione dell'acido cloridrico — Formazione del cloridrato di βnaftol-benzalamina.

$CH.C_6H_5$
C $NH_2.HCl$
C_8H_6
COH

Il composto proveniente dalla condensazione di una molecola di βnaftolo, due di benzaldeide e una di ammoniaca, descritto nella

nota precedente (1), si scalda a fuoco diretto con acido cloridrico di media concentrazione. Da principio non si osserva alcun cambiamento, ma dopo qualche minuto di ebollizione si sviluppa un leggero odore di aldeide benzoica che diviene a mano a mano più intenso, la sostanza ingiallisce e si scioglie rapidamente. La soluzione limpida, color giallo limone, ottenuta in tal modo, quasi subito si scolora di nuovo, si forma un abbondante precipitato fioccoso di sottili cristalli aghiformi, e tutto si rapprende in una poltiglia biancastra. Si fa bollire ancora per qualche minuto, poi si filtra. Dal liquido filtrato, per raffreddamento, cristallizzano lunghi aghi bianchissimi, lucenti, formati da sostanza eguale a quella rimasta sul filtro che, a caldo, è alquanto solubile nell'acido cloridrico.

La parte che cristallizza dall'acido è, di solito, già affatto pura e può servire senz'altro per l'analisi. Il suo punto di fusione è assai poco netto; a 190° comincia ad arrossare, a 220° non è ancora completamente fusa.

Dall'analisi si riconosce che è un cloridrato di composizione corrispondente alla formula:

$$C_{17}H_{15}ON.HCl$$

gr. 0,1507 hanno dato gr. 0,3926 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O;
gr. 0,2106 hanno dato cc. 9,75 di azoto a 21°,9 e 763 mm.
gr. 0,1490 hanno consumato cc. 5,20 di soluz. $\frac{1}{10}$ N di $AgNO_3$, corrispondenti a gr. 0,0182 di cloro.

	trovato	calcolato
C %	71,05	71,45
H "	5,98	5,60
N "	5,37	4,90
Cl "	12,21	12,44

Il composto si scioglie nell'acqua bollente ma subisce una leggera decomposizione e facendo bollire a lungo il liquido esso si rende opalino o anche lattiginoso. È solubilissimo negli alcooli

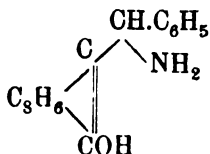
(1) Gazz. ch. ital. XXX (II), p. 818.

etilico e metilico e nell'acido acetico. Si può ricristallizzare da acqua leggermente acidulata con acido cloridrico, nella quale si può far bollire senza alterazione; anche evaporando in parte queste acque madri, leggermente acide, si ottengono ulteriori frazioni di prodotto inalterato.

Il composto si scioglie a freddo nella potassa acquosa con leggera fluorescenza violacea, a caldo dà luogo a sviluppo di ammoniaca. La soluzione potassica lasciata a sè per qualche giorno perde la fluorescenza e assume un color giallo aranciato che diviene sempre più intenso, mentre si depositano piccole quantità di un composto biancastro; per aggiunta di acqua si intorbida, si fa lattescente e forma dei grumi bianchi resinosi.

In una delle preparazioni del composto ora descritto da 7 gr. di sostanza primitiva furono ottenuti gr. 5,65 di cloridrato, che rappresentano un rendimento del 95,2 $^0/_0$ [1].

Base βnaftol-benzalaminica.

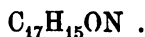
$$C_8H_6\left\langle \begin{array}{c} C \diagup \begin{array}{l} CH.C_6H_5 \\ NH_2 \end{array} \\ \| \\ COH \end{array} \right.$$

Per ottenerla allo stato libero si scioglie il cloridrato nella minima quantità di soluzione di potassa caustica al 25 $^0/_0$ [2], aggiungendola a poco per volta e raffreddando con acqua. Non si ha così neppure il minimo sviluppo d'ammoniaca. Subito dopo ottenuta la completa soluzione, il liquido fluorescente si estrae con circa $^1/_4$ del suo volume di etere etilico. L'etere, che ha asportata quasi completamente la base disciolta, si separa, si essicca con cloruro calcico fuso, si filtra e si distilla fino a piccolo volume. Per

[1] Anche composti simili a questo, formati con aldeidi diverse subiscono una eguale trasformazione. Queste ricerche sono ora in corso di studio. Interessante sarà di vedere se i derivati delle aldeidi grasse si comportano in modo analogo a questi ora descritti.

[2] Se si prende una soluzione più diluita, per es. al 6...7 $^0/_0$, il cloridrato si decompone soltanto in piccola parte e per quanto il liquido, com'è naturale, sia nettamente alcalino, per aggiunta d'acqua si può riottenere il sale inalterato.

raffreddamento la maggior parte della base cristallizza dal residuo etereo in ciuffi di lunghi aghi bianchi. Si filtra e il filtrato, per spontanea evaporazione, lascia un residuo cristallino appena giallo, formato da ulteriori frazioni di sostanza un pò impura.

La parte cristallizzata per raffreddamento fonde nettamente con decomposizione a 125°, è pura e, lavata rapidamente una sola volta con etere, può servire per l'analisi, dalla quale si hanno valori corrispondenti a quelli calcolati per la formula:

$$C_{17}H_{15}ON \ .$$

Gr. 0,2420 hanno dato gr. 0,7243 di CO_2 e gr. 0,1330 di H_2O,
Gr. 0,2018 hanno dato cc. 10,0 di azoto a 16°,9 e 761 mm.

	trovato	calcolato
C %	81,63	81,93
H „	6,10	6,02
N „	5,84	5,62

Fu determinato il peso molecolare col metodo ebullioscopico, usando come solvente la benzina (costante = 26,1)

Sost. = gr. 0,4652
Solvente = gr. 24,97
$\Delta = 0^{0}17$

	trovato	calcolato
P. M.	286	249

Il secondo punto d'ebullizione si ottiene costante solo per poco tempo, dopo il quale aumenta continuamente forse in seguito a dissociazione del composto.

Da una piccola prova fatta con gr. 2,7 di cloridrato, si ottennero gr. 2,18 di base, che rappresentano il 91,5 % del rendimento teorico. Nel liquido alcalino restano soltanto tracce del composto, l'etere distillato non lascia, all'evaporazione, residuo fisso.

La base è solubile in alcool etilico, ma all'ebollizione manda odore d'ammoniaca; si decompone pure facendola bollire con ac-

qua nella quale è del tutto insolubile, mentre, come si è visto, si scioglie nella soluzione degli alcali caustici. Con potassa al 25 % dà a caldo un abbondante sviluppo di ammoniaca e leggero odore di benzaldeide.

È insolubile nella ligroina anche bollente, ma si scioglie molto nella benzina, nell'acetone, nel cloroformio e così pure in acetato etilico e in acido acetico, però in questi due ultimi solventi subisce una trasformazione che è studiata più avanti. Per la ricristallizzazione il solvente più adatto è l'etere etilico.

Le soluzioni alcooliche reagiscono leggermente alcaline, ma la prova non è molto attendibile perchè, come si è detto, la base è un pò decomposta da questi solventi.

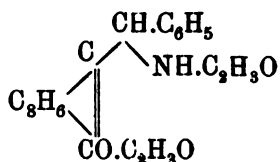
Facendo evaporare una goccia di soluzione benzinica od eterea sopra la carta rossa di tornasole, questa rimane persistentemente colorata in azzurrastro. È notevole il fatto che le soluzioni concentrate hanno reazione alcalina più debole di quelle diluite, probabilmente in queste esiste un pò di ammoniaca libera per dissociazione.

La sostanza trattata con cloroformio e potassa non dà la reazione degli isonitrili, con furfurolo e acido acetico non forma materie coloranti come fanno i derivati che contengono un gruppo amidico unito al nucleo aromatico. La soluzione benzinica, per aggiunta di poche goccie di cloruro ferrico sciolto in etere assoluto dà un precipitato fioccoso bruno e un intenso colore rosso vino.

Derivato biacetilico. La base, ridotta in polvere sottile, si tratta a freddo con anidride acetica in eccesso, nella quale si scioglie rapidamente. Però quasi subito il liquido si intorbida e mentre precipitano dei fiocchi biancastri, si avverte un leggero sviluppo di calore. Si riscalda allora fino all'ebullizione ed il liquido ritornato limpido si fa bollire per qualche minuto e poi si lascia a sè. Dopo due o tre ore vi si aggiunge molta acqua fredda per decomporre l'anidride acetica in eccesso e, col riposo, si forma una massa cristallina biancastra, che si filtra e si lava con acqua.

Per purificarla si scioglie in poco alcool a caldo, si bolle con polvere di carbone e si filtra. Il liquido freddo, limpido, si tratta con acqua fino a leggero intorbidamento persistente, si lascia in riposo e lentamente cristallizzano grossi e corti primi che fondono a 162°.

L'analisi di questi dà valori corrispondenti alla formula seguente:

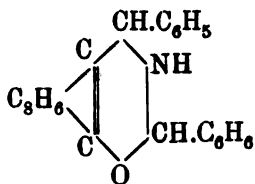
$$C_8H_6\left\langle\begin{array}{l} C\begin{array}{l}\diagup CH.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_2H_3O\end{array} \\ \| \\ CO.C_2H_3O \end{array}\right.$$

Gr. 0,2363 hanno dato gr. 0,6549 di CO_2 e gr. 0,1241 di H_2O.
Gr. 0,2962 hanno dato cc. 11,4 di azoto a 13°,9 e 758 mm.

	trovato	calcolato
C %	75,59	75,68
H „	5,83	5,71
N „	4,57	4,20

Il rendimento della reazione è molto buono.

Condensazione con aldeide benzoica. Si scioglie la base in alcool a moderato calore, si lascia raffreddare, e si aggiunge poi la quantità corrispondente di benzaldeide pure in soluzione alcoolica. Il liquido, limpido, si scalda a bagno maria per due o tre minuti e ad un tratto si trasforma del tutto in una massa solida cristallina che si lascia un po' di tempo in riposo. Dopo qualche ora si filtra, si spreme alla tromba, si lava con alcool e si fa asciugare nel vuoto. Si ha così un prodotto bianchissimo cristallizzato in aghi fondenti nettamente a 150°.

L'analisi dà valori corrispondenti alla composizione della sostanza dalla quale siamo originariamente partiti, cioè al derivato ossazinico:

$$C_8H_6\left\langle\begin{array}{l} C\diagup CH.C_6H_5 \diagdown NH \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ C\diagdown O \diagup CH.C_6H_5 \end{array}\right.$$

Gr. 0,2671 hanno dato gr. 0,8323 di CO_2 e gr. 0,1357 di H_2O.

	trovato	calcolato
C %	84,99	85,46
H „	5,64	5,64

È stato determinato il peso molecolare col metodo crioscopico, nel fenolo fuso (costante = 70)

Sost. = gr. 0,3505
Solvente = gr. 14,10
$\Delta = 0°,58$

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{19}ON$
P. M.	300	337

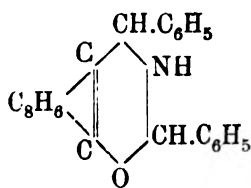
Anche le proprietà del composto corrispondono a quelle descrite per la naftossazina amin-benzoica. Bollito a lungo con potassa caustica al 25 % non si altera minimamente, con acido cloridrico di media concentrazione, manda odore di aldeide benzoica, si scioglie colorando il liquido in giallo e forma infine il cloridrato cristallizzato in aghi bianchi che fondono fra 190° e 220°.

Il rendimento è quasi il teorico (1).

Trasformazione per mezzo dell' acetato etilico. La base amidica, finamente polverizzata, bagnata con acetato etilico vi si scioglie subito con forte raffreddamento, ma la soluzione non ha quasi terminato di effettuarsi che subito, con leggero sviluppo di calore, tutto si rapprende in una voluminosa poltiglia cristallina. Si aggiunge ancora dell'acetato etilico e si scalda fino a completa soluzione del composto. Nel riscaldamento si avverte un abbondante sviluppo d'ammoniaca, che finchè tutto era rimasto freddo si avvertiva solo in piccola quantità. Per raffreddamento cristallizzano dei lunghi aghi bianchi che fondono nettamente a 150° e presentano tutti i caratteri della sostanza ossazinica primitiva.

Anche all'analisi si ottengono valori corrispondenti a quelli che si calcolano per la formula:

(1) Facendo agire in modo analogo alla benzaldeide un'aldeide diversa è forse possibile che si giunga a nuclei ossazinici con radicali aldeidici misti.

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH.C_6H_5 \\ \quad\quad C\diagup\diagdown NH \\ C_8H_6\langle \quad\quad | \\ \quad\quad C\diagdown\diagup CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad O \end{array}$$

Gr. 0,4540 hanno dato cc. 16,6 di azoto a 15°,1 e 754,3 mm.

	trovato	calc. per $C_{24}H_{19}ON$
N %	4,30	4,15

Colla distillazione parziale dell'acetato etilico, si ottengono ulteriori frazioni di sostanza. L'ultimo residuo liquido si fa evaporare spontaneamente e si ottiene così una massa cristallina che si tritura in un mortaio con poca acqua fredda e poi si filtra.

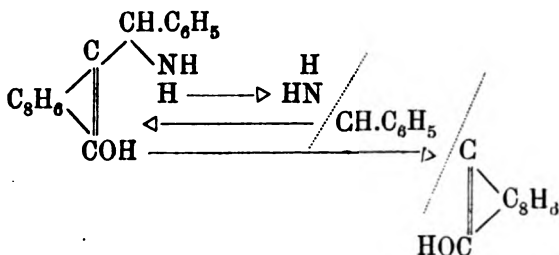
Il liquido filtrato, evaporato a bagno maria fino a secco, lascia un piccolo residuo cristallino che presenta i caratteri dell'*acetamide*.

Il residuo sul filtro ricristallizza dall'acqua bollente in fogliette bianche, argentee, fondenti a 122-123°, che con potassa e cloroformio danno la colorazione azzurra dovuta al *βnaftolo*.

Si può facilmente intendere questa trasformazione della base nella sostanza primitiva e la contemporanea formazione di βnaftolo.

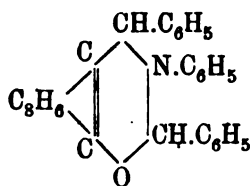
Probabilmente anche in acetato etilico, come già in etere e in benzina, la base è in parte dissociata. L'ammoniaca, resa libera, reagisce sull'etere acetico formando acetamide, l'aldeide benzoica, sola, non può più restare unita al βnaftolo e con un'altra molecola di base (secondo la condensazione precedentemente descritta), forma il composto ossazinico di maggiore stabilità. Il βnaftolo resta in soluzione allo stato libero.

Lo schema seguente mostra come avverrebbe questa trasformazione:

$$\begin{array}{llll} \quad\quad CH.C_6H_5 & & & \\ C\diagup\diagdown NH & & H & \\ C_8H_6\langle \quad H & \longrightarrow & HN & \\ & \longleftarrow & & CH.C_6H_5 \\ \quad COH & \longrightarrow & & C \\ & & & \quad\rangle C_8H_6 \\ & & & HOC \end{array}$$

Da gr. 5 di Base ottenni gr. 2,90 di composto ossazinico, che secondo l'interpetrazione data, rappresenterebbero l'85,80 % della quantità teorica.

Anche coll'acido acetico avviene una trasformazione in senso identico [1].

II. *1,2,3 trifenil-4,2 βnaftoisossazina*

```
              CH.C6H5
          C /    \ N.C6H5
         / ||      |
   C8H6    ||      |
         \ ||      | CH.C6H5
          C \    /
               O
```

Sintesi dalla βnaftol-benzalanilina

Il prodotto d'addizione fra benzalanilina e βnaftolo che fonde a 170°, si scalda per pochi minuti a 110° con un leggero eccesso di aldeide benzoica. Quasi subito tutto si discioglie e si separano delle gocciole d'acqua; il liquido denso, vischioso si lascia raffreddare e poi si ricopre con molto alcool, agitando continuamente con una bacchetta. In tal modo tutto si trasforma assai presto in una sostanza polverulenta appena gialla che si purifica estraendola con alcool bollente nel quale si scioglie pochissimo. Si ottiene così una polvere cristallina, bianchissima che fonde tra 199° e 200 e corrisponde completamente alla sostanza che proviene dalla reazione di condensazione, di una molecola di βnaftolo, due di benzaldeide, e una di anilina [2] secondo la reazione generale.

L'analisi dà valori corrispondenti a quelli che si calcolano per la naftossazinaanilin-benzoica $C_{30}H_{23}ON$:

(1) Forse altre sostanze che dissociandosi danno ammoniaca possono subire una condensazione per mezzo dell'etere acetico, e non sarebbe privo d'interesse settoporle all'esperimento.

Interessante è pure la base amidica stessa che, per i suoi caratteri chimici, si mostra molto vicina alle acidamidi, per quanto non contenga il gruppo $—CO.NH_2$. Su questa e su alcune analoghe sono già in corso altre ricerche tendenti a metterne completamente in chiaro le proprietà, e faranno parte di una pubblicazione separata.

(2) V. mem. prec. Gazz. chim. ital. XXX, (II), p. 314.

Gr. 0,2021 hanno dato gr. 0,6445 di CO_2 e gr. 0,1065 di H_2O,

Gr. 0,3114 hanno dato cc. 9,2 di Azoto a 14° e 751,2 mm.

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
C %	86,97	87,16
H „	5,85	5,57
N „	3,47	3,39

La soluzione benzinica del composto trattata con cloruro ferrico sciolto in etere non dà alcuna colorazione, ma scaldando leggermente diviene rosso-violacea e per raffreddamento riprende il colore primitivo appena giallo.

Questa sintesi si può ottenere anche facendo bollire per qualche ora la soluzione alcoolica della βnaftol-benzal-anilina con benzaldeide, ma in tal caso soltanto una parte dei componenti entra in combinazione, mentre colla fusione il rendimento è quasi quantitativo.

Nella presente nota mi sono limitato a descrivere soltanto le trasformazioni e i derivati che servono per dimostrare la struttura ossazinica dei relativi composti. Mi riserbo di sviluppare ulteriormente altre ricerche, che sono già in corso di studio, su questi nuclei naftossazinici che anche per le recenti pubblicazioni di Knorr sui derivati della morfolina, vanno acquistando ogni giorno un interesse maggiore.

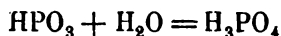
Firenze. Istituto di studj superiori. Gennaio 1901.

Studii sugli acidi del fosforo.
I.ª Velocità di idratazione dell'acido metafosforico;
nota di C. MONTEMARTINI ed U. EGIDI.

(Giunta il 18 gennaio 1901)

È noto che le soluzioni acquose di acido metafosforico si convertono gradatamente in soluzioni di acido ortofosforico; su questa conversione si sa solo che essa è tanto più rapida quanto più la temperatura della soluzione si avvicina a quella dell'ebollizione, che il passaggio da acido metafosforico ad acido ortofosforico è diretto senza formazione intermedia di acido pirofosforico [1], e finalmente che tale passaggio non origina variazione di volume [2]. Pensammo che una misura della velocità di idratazione potesse presentare qualche interesse, essa poi ci era necessaria per altre esperienze di cui riferiremo in ulteriori pubblicazioni.

L'idratazione avviene secondo l'equazione:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

e come si vede essa si può seguire con determinazioni di acidità della soluzione, cambiandosi l'acido metafosforico monobasico in acido ortofosforico tribasico. Occorre perciò di conoscere solo l'acidità che ad un certo istante ha un dato volume di soluzione, acidità che chiameremo a, e l'acidità che un egual volume di soluzione viene ad avere quando l'idratazione sia compiuta, acidità che chiameremo b. Tanto a che b indicherebbero la quantità di una base monovalente, e precisamente di soda, saturata dal volume della soluzione studiata.

Chiamiamo x la quantità di base saturata dall'acido metafosforico nel solito volume di soluzione in un dato istante, chiamiamo y la quantità di base saturata dall'acido ortofosforico ivi presente, allora abbiamo:

$$x + y = a$$
$$3\,x + y = b$$

(1) Graham. Gmelin-Kraut. I vol., II parte, 122.
(2) Vogel. I. B. 1857, pag. 98.

Da queste equazioni si ricava

$$x = \frac{b - a}{2}$$

e moltiplicando x pel rapporto tra i pesi molecolari di HPO_3 ed NaOH, si ha la quantità di acido metafosforico contenuta nel volume dato di soluzione.

La determinazione delle due acidità a e b fu fatta col metodo di Maly [1], che permette di dosare tutti tre gli idrogeni ionici dell'acido ortofosforico. Esso consiste nell'aggiungere alla soluzione da titolare un eccesso di idrato sodico in presenza di cloruro baritico, e titolare con acido cloridrico l'eccesso di base usando come indicatore la corallina o la fenolftaleina. Il dosamento dell'acido metafosforico con questo metodo non presenta inconvenienti.

Riguardo poi al valore di b, che rappresenta l'acidità della soluzione quando in essa tutto l'acido metafosforico è trasformato in acido ortofosforico, fu determinato prendendo due porzioni eguali di soluzione, facendole bollire a ricadere per diverso tempo e poi determinando in ciascuna di esse l'acidità; se la conversione in acido ortofosforico era completa si avevano valori eguali, il valore comune era assunto come valore b.

Le misure furono eseguite nel seguente modo: Dell'acido metafosforico, comperato da Merck, era sciolto in una certa quantità di acqua, le soluzioni che venivano preparate con concentrazioni diverse si ponevano in bocce smerigliate e si lasciavano in ambiente a temperatura quasi costante. Di quando in quando si prelevava da ognuna di queste bocce una porzione di soluzione di cui si determinava l'acidità col metodo sopra detto. Il punto di partenza fu preso trascorse dodici ore dalla confezione della soluzione.

Nelle seguenti tavole sono registrate le esperienze eseguite su quattro soluzioni di concentrazione diversa, ad una temperatura variante tra 23° e 25°. Accanto al numero delle tavole sta il valore di b per la rispettiva soluzione riferito ad 1 c. c.; in ciascuna tavola poi nella prima colonna sta il numero d'ordine delle esperienze, nella seconda il tempo contato in ore e frazioni decimali

[1] Zeitschr. f. anal. Ch., XV, 417.

di ora, nella terza il valore di a corrispondente ad 1 c. c. della soluzione, nella quarta il valore di $\frac{b-a}{2}$:

Tavola I.

$b =$ gr. 0,003432.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,001488	0,000972	—
2	1,13	0,001500	0,000966	0,00231
3	33,35	0,001756	0,000838	0,00193
4	56,83	0,001864	0,000784	0,00164
5	72,88	0,001924	0,000754	0,00151
6	81,45	0,001960	0,000736	0,00148
7	106,50	0,001992	0,000720	0,00122
8	120,67	0,002100	0,000666	0,00136
9	145,88	0,002156	0,000638	0,00133
10	154,33	0,002244	0,000594	0,00138
11	242,45	0,002468	0,000482	0,00125
12	266,28	0,002568	0,000432	0,00132
13	337,97	0,002792	0,000320	0,00142

Media * = 0,00139

* Nel calcolare la media dei valori k non si è tenuto conto dei valori ricavati dalle esperienze 2 e 3.

Tavola II.

$b =$ gr. 0,007068.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,002940	0,002064	—
2	7,25	0,003060	0,002004	0,00176
3	33,18	0,003528	0,001770	0,00201
4	49,33	0,003688	0,001690	0,00176
5	56,70	0,003788	0,001640	0,00176
6	72,70	0,003908	0,001580	0,00159
7	81,25	0,003960	0,001554	0,00152
8	128,48	0,004348	0,001360	0,00141
9	145,73	0,004560	0,001254	0,00148
10	154,13	0,004760	0,001154	0,00163
11	242,27	0,005388	0,000840	0,00161
12	266,17	0,005520	0,000774	0,00160
13	314,05	0,005776	0,000646	0,00160
			Media	= 0,00160

Tavola III.

$b =$ gr. 0,02596.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,01196	0,007000	—
2	7,35	0,01261	0,006670	0,00285
3	9,98	0,01268	0,006640	0,00229
4	24,27	0,01404	0,005960	0,00287
5	33,17	0,01488	0,005540	0,00306
6	49,33	0,01617	0,004890	0,00315
7	56,82	0,01636	0,004800	0,00288
8	72,70	0,01688	0,004540	0,00258
9	81,27	0,01768	0,004140	0,00280
10	315,00	0,02384	0,002120	0,00260
			Media	= 0,00279

Tavola IV.

$b =$ gr. 0,04896.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,02116	0,01930	—
2	7,40	0,02344	0,01276	0,00502
3	10,00	0,02352	0,01272	0,00385
4	24,28	0,02600	0,01148	0,00342
5	49,33	0,02992	0,00952	0,00333
6	56,75	0,03088	0,00904	0,00329
7	72,71	0,03288	0,00804	0,00327
8	82,25	0,03480	0,00708	0,00356
9	315,00	0,04672	0,00112	0,00347
			Media * =	0,00345

* Nel calcolare la media dei valori di k fu trascurato il valore ricavato dall'esperienza 2.

La trasformazione studiata, in relazione alla soprascritta equazione che la rappresenta, dovrebbe essere di secondo ordine. Siccome però le soluzioni impiegate in queste esperienze sono diluite, la massa dell' acqua può considerarsi come invariabile; ne viene che la trasformazione deve obbedire alle leggi dei procedimenti di primo ordine, e quindi essere rappresentata dall' equazione differenziale

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

oppure dalla sua integrale

$$-\log c = kt + \log c_0$$

indicando al solito con c_0 la concentrazione iniziale, con c la concentrazione al tempo t, e con k la costante di velocità. Nella quinta

colonna delle soprascritte tavole sotto il segno k stanno appunto i valori della costante calcolati secondo quest' equazione; per calcolarli si presero senz' altro per concentrazione i valori di $\frac{b-a}{2}$ anzichè convertirli in acido metafosforico.

Dall'ispezione dei valori di k risulta subito che la idratazione dell'acido metafosforico in soluzione diluita è una reazione di primo ordine. Nelle singole serie k si mantiene costante eccezion fatta pei primi valori, cosa dovuta certamente a perturbazioni iniziali. Il valore di k però non è lo stesso per tutte le serie come risulta evidente dal seguente specchietto in cui trascriviamo per ogni serie di esperienze i valori di b e le medie dei valori delle k:

	b	k
Serie I	0,00343	0,00139
„ II	0,00707	0,00164
„ III	0,02596	0,00279
„ IV	0,04896	0,00345

Si vede che k cresce al crescere della concentrazione della soluzione studiata. Questo fatto si spiega ammettendo che l'idrogeno ionico presente nella soluzione [1], e derivante tanto dall'acido metafosforico, quanto dall'acido ortofosforico, eserciti un'azione catalittica sull' andamento della reazione, azione che si esplicherebbe appunto nell' acceleramento della reazione al crescere della concentrazione. Una seconda prova dell'esistenza di questa azione catalittica risulta pure dal confronto dei valori di a coi valori di b per le singole serie; mentre dopo 315 ore, cioè dopo 13 giorni circa, per le serie III e IV questi valori sono pressochè eguali, vale a dire che l'idratazione è quasi alla fine, nelle serie I e II, fatte con soluzioni più diluite, rimane ancora molto acido metafosforico da trasformare.

Risulta da tutto questo che soluzioni di acido metafosforico si conserveranno tanto più a lungo quanto più saranno diluite, e quanto meno saranno inquinate da acidi estranei equivalendo la presenza di acidi ad aumentare il numero di ioni H esistenti nella soluzione. (Su questo fatto ritorneremo tra breve). Crediamo che i

[1] Le soluzioni sono tutte diluite.

dati disparati che si trovano sui vari trattati relativamente alla reazione di cui ci siamo occupati, provengano appunto dal fatto che per l'accennata azione catalittica soluzioni diluite di acido metafosforico ne conservino la reazione molto più a lungo che soluzioni di concentrazione superiore.

A risultati dello stesso ordine siamo arrivati studiando le soluzioni di acido pirofosforico sulle quali riferiremo in una prossima nota.

Roma. Istituto chimico-farmaceutico della R. Università.

Esperienze di lezione per il principio della conservazione del peso;

nota del D.r ROBERTO SALVADORI.

(*Giunta il 10 novembre 1900*).

Sono state recentemente proposte dall' Ostwald nel suo nuovo trattato " Grundlinien der Anorganischen Chemie „ (Leipzig 1900) alcuni esempi per illustrare in scuola il principio della conservazione del peso.

L'esperienze proposte si riducono a far bruciare del fosforo entro un pallone di vetro tappato, pesandolo prima e dopo la combustione lasciandolo naturalmente raffreddare; oppure provocare delle precipitazioni entro tubi chiusi pesandoli prima e dopo la reazione. Queste esperienze, senz'altro, non persuadono, a mio credere, completamente lo studente, il quale è indotto a spiegarsi il fenomeno come cosa naturale, pensando che tutto essendo chiuso niente entra nel tubo e niente può uscir fuori. Conviene in un modo più visibile persuadere il giovane che realmente avvengono trasformazioni le quali qualche volta lascierebbero credere ad una diminuzione della materia e qualche volta ad un aumento, mentre il peso rimane costante.

Proporrei pertanto di ripetere l'esperienza col fosforo nel modo seguente: Si introduce un pezzetto di fosforo entro un tubo di vetro poco fusibile chiuso ad una estremità, lungo circa 40 cm., largo 2 - 3 cm. Si tira a punta l' estremità aperta, si mostra che

mettendola sotto il mercurio questo non vi entra immediatamente; si chiude il tubo alla lampada, si pesa, si scalda il fosforo, si lascia reagire, raffreddare, si torna a pesare, il peso è lo stesso di prima. Si rompe la punta sotto il mercurio, e questa volta del mercurio si precipita nel tubo come fosse sparito qualche cosa.

Viceversa, per quelle reazioni che farebbero pensare ad un aumento di materia mentre il peso rimane costante proporrei la seguente esperienza:

Entro un tubo presso a poco delle stesse dimensioni del precedente ma a pareti resistenti si introduce un poco di acido nitrico concentrato ed un tubicino di vetro contenente un poco di rame in polvere. Si chiude il tubo affilandolo a punta, si pesa tenendolo diritto perchè l'acido nitrico non vada dove c'è il rame; stabilito il peso, si mescola l'acido col rame con qualche precauzione e fasciando eventualmente il tubo di vetro con un panno. Finita la reazione si lascia raffreddare, si torna a pesare, il peso è quello di prima. Allora si apre il tubo scaldando la punta affilata come si farebbe per una analisi col metodo di Carius, e si vede uscire dal forellino una abbondante quantità di vapori rossi.

Sassari R. Istituto Tecnico. Novembre 1900.

Azione dell'acido nitrico sugli alcooli secondarî;

nota di GIACOMO PONZIO.

(Giunta il 2 Gennaro 1901).

Chancel, dopo aver dimostrato in un suo lavoro [1] che per azione dell'acido nitrico sui chetoni $CH_3 . CO . CH_2 . R$ risultano dinitroidrocarburi $R . CH (N_2O_4)$, dice che la stessa reazione può servire a caratterizzare gli alcooli secondarî $CH_3 . CHOH . CH_2 . R$ quando però essi vengano prima trasformati, mediante una moderata ossidazione con miscela cronica, nei corrispondenti chetoni.

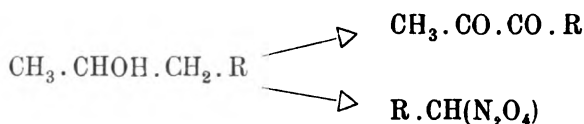
Il Richter nel suo trattato di chimica organica [2] generalizzando

[1] Comptes Rendus **94**, 399 (1882).
[2] V. v. Richter. Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 6 Aufl. (1900), I. 174.

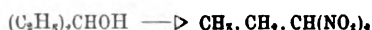
forse troppo queste parole di Chancel riferisce fra i metodi di formazione dei dinitroidrocarburi , anche l'azione diretta dell'acido nitrico sugli alcooli secondarî [1], senza tuttavia dare alcuna citazione di luogo di pubblicazione o di autore.

Non risultandomi dalla letteratura chimica che tale azione sia già stata studiata da qualcuno, ed avendo inoltre motivo di dubitare che assieme al dinitroidrocarburo si formassero anche un α-dichetone (per analogia con quanto avviene pei chetoni i quali danno, per trattamento con acido nitrico, α-dichetoni, sfuggiti a Chancel e trovati poi da Fileti e Ponzio [2]) così ho ripreso lo studio dell'azione dell'acido nitrico sugli alcooli secondarî e le mie ricerche, confermando quanto prevedevo, mi hanno condotto alla conclusione che l' α-dichetone non solo si forma, ma che esso rappresenta il prodotto principale della reazione.

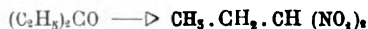
La trasformazione degli alcooli secondarî in α-dichetoni e in dinitroidrocarburi:

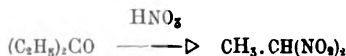
$$CH_3.CHOH.CH_2.R \begin{cases} \rhd CH_3.CO.CO.R \\ \rhd R.CH(N_2O_4) \end{cases}$$

si spiega facilmente riflettendo al fatto che tali alcooli danno per

(1) L'esempio portato dal Richter, cioè la formazione del dinitropropano dal dietilcarbinolo:

$$(C_2H_5)_2CHOH \longrightarrow CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$$

è però completamente erroneo, poichè come dimostrerò in questo lavoro, dal dietilcarbinolo si ottiene invece dinitroetano $CH_3.CH(NO_2)_2$.

Nella stessa pagina è anche riportata la formazione del dinitropropano dal dietilchetone:

$$(C_2H_5)_2CO \longrightarrow CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$$

ma evidentemente in questo caso dev'essere incorsa una svista, poichè a pag. 283 dello stesso trattato è detto invece che si forma dinitroetano:

$$(C_2H_5)_2CO \xrightarrow{HNO_3} CH_3.CH(NO_2)_2$$

come avviene realmente.

(2) Fileti e Ponzio — Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni — Gazz. Chim. **25**, I, 233 (1895); **27**, I, 255 (1897); **28**, II, 262 (1898).

ossidazione i chetoni corrispondenti; però mentre dai chetoni gli α-dichetoni ed i dinitroidrocarburi risultano sempre in quantità notevole, dagli alcooli secondari se ne ha una quantità assai piccola, che tuttavia aumenta coll' aumentare del peso molecolare dell' alcool ossidato. Ciò trova la sua ragione in ciò che nel caso degli alcooli secondarii la reazione è molto più viva.

Nelle mie esperienze ho sempre impiegato acido nitrico commerciale ($d = 1,38$) ed ho seguito esattamente il metodo usato da Fileti e Ponzio nell'ossidazione dei chetoni [1].

Metiletilcarbinolo.

Ho preparato il metiletilcarbinolo (alcool butilico secondario $CH_3.CHOH.CH_2.CH_3$), occorrente per le mie esperienze, seguendo il metodo di Wagner [2] cioè facendo agire l'acetaldeide sullo zincoetile e decomponendo poi con acqua il composto d' addizione. L'alcool, ottenuto mediante distillazione col vapore, bolliva (dopo disseccamento su carbonato potassico fuso) a $98^0 - 99^0$; trattato con acido nitrico fornì *diacetile* $CH_3.CO.CO.CH_3$ e *dinitroetano* $CH_3.CH(N_2O_4)$ i quali si isolarono, il primo come diossima, il secondo come sale potassico.

Da 20 gr. di metiletilcarbinolo si ebbero in tal modo gr. 2 di diacetildiossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$ fusibile, dopo cristallizzazione dall'alcool acquoso, a 234^0 con parziale sublimazione, e gr. 0, 1 di dinitroetanpotassio $CH_3.CK(N_2O_4)$ riconosciuto per la sua proprietà di colorarsi in rosso per azione della luce.

Gr. 0, 1265 di sostanza, p. f. 234^0, fornirono cc. 25, 7 di azoto· $H_0 = 748,4$, $t = 9^0$), ossia gr. 0,030560.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_2$
Azoto	24,16	24,13

[1] Gazz. Chimic. **25**, I, 237 (1895).
[2] Annalen **181**, 261 (1876).

Dietilcarbinolo.

Il dietilcarbinolo (alcool amilico secondario $CH_3.CH_2.CHOH.CH_2.CH_3$) era già stato ottenuto da Saytzew e Wagner ([1]) trattando il formiato d'etile con ioduro d'etile e zinco; io l'ho preparato, molto più comodamente, riducendo il dietilchetone $(C_2H_5)_2CO$ col metodo impiegato da Wislicenus ([2]) pel metil-β-butilchetone. A tale scopo ho sciolto il chetone in cinque volumi di etere galleggiante sopra uno strato d'acqua e l'ho trattato colla quantità teorica di sodio impedendo ogni aumento di temperatura, onde evitare la formazione del pinacone. Dopo aver seccata la soluzione eterea su solfato sodico anidro, svaporai il solvente ed ottenni così il dietilcarbinolo bollente a 113 - 14°.

Trattato con acido nitrico fornì *acetilpropionile* $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$ e *dinitroetano* $CH_3CH(N_2O_4)$ che isolai, come nel caso precedente, allo stato di diossima e di sale potassico.

Da gr. 20 di dietilcarbinolo ottenni gr. 2 di acetilpropionildiossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_3$, la quale dopo cristallizzazione dell'alcool acquoso fondeva a 172-73°, e gr. 0,2 di dinitroetanpotassio $CH_3.CK(N_2O_4)$ che fu riconosciuto pel suo comportamento alla luce.

Gr. 0,1225 di sostanza, p. f. 172 - 73°, fornirono cc. 22,2 di azoto ($H_0 = 746,9$, $t = 9°$), essia gr. 0,026345.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}N_2O_2$
Azoto	21,50	21,53

Metilbutilcarbinolo.

Il metilbutilcarbinolo (alcool essilico secondario $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$) era già stato preparato da Wanklyn e Erlenmeyer ([3]) sia agitando l'essilene con acido solforico, che trattando il ioduro di essile secondario con ossido d'argento, e da Lieben ([4])

([1]) Annalen **175**, 351 (1875).
([2]) id. **219**, 309 (1883).
([3]) Iourn. chem. Soc. **16**, 230 (1863).
([4]) Annalen **178**, 22 (1875).

dal dicloroetere e zincoetile. Io l'ho facilmente ottenuto riducendo il metilbutilchetone $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ con sodio secondo il metodo di Wislicenus, citato poc'anzi, e bolliva a 139°,5 alla pressione, ridotta a 0°, di 745 mm.

Gr. 0,1576 di sostanza fornirono gr. 0,1956 di acqua e gr. 0,4063 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{14}O$
Idrogeno	13,79	13,72
Carbonio	70,31	70,58

Con acido nitrico fornì *acetilbutirile* $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ e *dinitrobutano* $CH_3.CH_2.CH_2.CH(N_2O_4)$ che furono, come al solito, isolati trasformandoli rispettivamente in diossima e in sale potassico.

Da 20 gr. di metilbutilcarbinolo si ebbero così gr. 2,5 di acetilbutirildiossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_3$ che cristallizzata dall'alcool si fondeva a 170°-71, e gr. 0,8 di dinitrobutanpotassio $CH_3.CH_2.CK(N_2O_4)$ che cristallizzato dallo stesso solvente si presentò in laminette gialle splendenti.

Gr. 0,1738 di sostanza, p. f. 170°-71°, fornirono cc. 27,9 di azoto ($H_0 = 749,2$, $t = 6^0$), ossia gr. 0,033616.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,34	19,44

Gr. 0,2616 di sale potassico fornirono gr. 0,1220 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_7KN_2O_4$
Potassico	20,90	20,96

Metilessilcarbinolo.

Il metilessilcarbinolo (alcool ottilico secondario $CH_3 . CHOH . (CH_2)_5 . CH_3$) l'ho preparato dall' olio di ricino secondo il metodo di Freund e Schönfeld ([1]) cioè mediante trattamento con idrato potassico. Bolliva a 176°-77° e per azione dell'acido nitrico fornì *acetilcaproile* $CH_3.CO.CO.(CH_2)_4.CH_3$ e dinitroesano $CH_3.(CH_2)_4.CH(N_2O_4)$ i quali furono, cume nei casi precedenti, trasformati nella diossima e nel sale potassico corrispondenti.

Da gr. 20, di metilessilcarbinolo si ebbero così gr. 2 di acetilcaproildiossima $CH_3 . C(NOH).C(NOH).(CH_2)_4 . CH_3$, che cristallizzata dall' alcool acquoso si fondeva a 170°-71°, e gr. 1 di dinitroesanpotassio $CH_3 . (CH_2)_4 . CK(N_2O_4)$ che si presentò, dopo cristallizzazione dall'alcool, in laminette gialle, splendenti.

Gr. 0, 1875 di sostanza, p. f. 170°-71° fornirono cc. 25, 8 di azoto ($H_0 = 752,5$, $t = 9°$), ossia gr. 0,030848.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}N_2O_2$
Azoto	16,45	16,27

Gr. 0,2770 di sale potassico fornirono gr. 0,1120 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}KN_2O_4$
Potassio	18,12	18,22

Torino — Istituto Chimico della R. Università — Gennaio 1901.

([1]) Berichte 24, 3350 (1891).

Esperienze crioscopiche con Joduro di Metilene;

nota di F. GARELLI e V. BASSANI.

(*Giunta l' 8 febbraro 1901*)

Il Joduro di Metilene ci sembrò meritare lo studio come solvente crioscopico per diverse ragioni.

Esso è di costituzione semplicissima, ha una temperatura di fusione di pochi gradi superiore allo zero, una densità rilevante ed un potere solvente fortissimo rispetto ai corpi organici ed abbastanza rilevante per alcuni metalloidi e sali inorganici.

Il Retgers ([1]) di fatto sciolse in questo corpo alcuni elementi ed ioduri metallici al fine di studiare alcune proprietà fisiche delle soluzioni risultanti.

Il Joduro di Metilene impiegato in queste ricerche proveniva dalla fabbrica Kahlbaum. — Era leggermente colorato in rosso; per purificarlo convenientemente fu trattato con potassa caustica fusa purissima e quindi distillato con ogni cura, ottenendolo così perfettamente limpido ed incoloro.

Riscontrammo il suo punto di fusione a 4°.

Per le determinazioni con questo solvente adoperammo il solito apparecchio del Beckmann con termometro a scala arbitraria diviso in centesimi di grado; però alterandosi il solvente alla luce, trovammo conveniente sostituire alle usuali provette crioscopiche delle provette di vetro rosso.

Le prime esperienze ci dimostrarono subito che il Joduro di Metilene offriva grandissime difficoltà alla determinazione esatta del suo punto di congelamento.

È noto che le differenti sostanze si comportano in modo affatto diverso nel congelare: talune presentano nettamente il passaggio dallo stato liquido allo stato solido, altre invece subiscono lentamente il cambiamento di stato: quando si separano i primi cristalli, i quali tendono a ridisciogliersi nel solvente rimasto liquido benchè sia molto sovraraffreddato e talvolta spariscono di nuovo coll'agitazione.

([1]) Zeitschrift für Anorganische Chemie, t. II, pag. 252.

Per tali corpi, com' è naturale, la colonna termometrica invece di salire rapidamente, portandosi d'un tratto al vero punto di congelamento, ha movimento lento, incerto e si accosta spesso in un punto, piuttosto che in un altro a seconda delle condizioni nelle quali si compie il congelamento.

Non è la prima volta che corpi dotati di simili proprietà furono incontrati dagli sperimentatori, che si occuparono di ricerche crioscopiche.

Di fatto il *Benzofenone*, l'*Acetofenone*, e l'*Acido Solforico monoidrato*, come risulta da esperienze di Ejckmann (1), di Garelli (2), e di Lespieau (3) presentano già qualche difficoltà nel loro impiego come solventi crioscopici.

A questa categoria di solventi è pure da ascriversi il Veratrolo studiato da Paternò (4).

Nei casi seguenti poi le difficoltà incontrate nelle determinazioni dei punti di congelamento furono tanto grandi da rendere impossibile il proseguimento delle esperienze crioscopiche. — Ciò avvenne di fatto per la Benzilidenanilina (Bruni e Gorni) (5), il Mentolo (Garelli e Calzolari) (6), la Benzilanilina (Garelli e Calzolari) (7), la Metanitrobenzaldeide (Bruni) (8).

Qualcosa di simile si verifica per il Joduro di Metilene.

Esso di fatto cristallizza con una lentezza straordinaria, la colonna termometrica sale quindi lentamente sempre più approssimandosi alla sua temperatura di congelamento e solo con enorme difficoltà e con molte precauzioni si possono ottenere di quando in quando letture coincidenti.

L'agitazione talvolta appare utile, tal altra non fa che provocare la nuova fusione dei cristalli già formati, onde il termometro, che prima risaliva, comincia a ridiscendere.

Le esperienze crioscopiche in queste circostanze richiedono una grande costanza e delle cure speciali.

(1) Zeitschrift für Phis. Chemie, IV, 504.
(2) Gazz. chim. it., 1894, II, 245.
(3) Zeischrift für Phis. Chemie, XIII, 450.
(4) Gazz. chim. it., 1896, II, 14.
(5) Gazz. chim. it., 1900, II, 127.
(6) Rend. R. Accademia dei Lincei, 1899, I sem., 579.
(7) " " " " " "
(8) " " " 1900, II sem., 151.

Le lètture, che abbiamo fatto anche col solo solvente, oscillavano tutte intorno a due punti diversi fra loro di quattro decimi di grado circa.

Era come se il solvente possedesse due differenti temperature di congelamento: la più alta era la più difficile ad ottenersi, l'altra invece si aveva quasi sempre con sufficiente costanza per eseguire le determinazioni e a queste differenti temperature sembravano corrispondere due forme cristalline microscopicamente diverse.

Tutte queste difficoltà però furono superate dopo che molte prove ci ebbero resi familiari con l'uso di questo solvente.

Abbiamo eseguite determinazioni crioscopiche colle seguenti sostanze:

Bromuro di Etilene, *Benzolo*, *Jodo*, (questi per determinare la pressione molecolare costante), *Solfo*, *Joduro Stannico*, *Triioduro d'Arsenico*, *Joduro Mercurico*, *Triioduro di Antimonio* — e ne tentammo pure, ma, come vedremo, con esito negativo con *Selenio*, *Cloruro* e *Bromuro di Metilene*. — E crediamo non inutile riportare qui i risultati:

Bromuro di Etilene ($C_2H_4Br = 188$).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Costante
1,049	0,78	0,7481	140,7
2,223	1,69	0,7594	143,3
3,516	2,52	0,7082	135,—
4,330	3,02	0,6970	131,1
5,727	4,02	0,7028	132,2

Benzolo ($C_6H_6 = 78$)

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Costante
1,05	1,92	0,1823	142,2
2,125	3,77	0,1774	138,4
3,291	5,22	0,1586	123,7
4,773	6,82	0,1429	110,5

Jodo ($J_2 = 254$).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Costante
0,5754	0,34	0,5909	150,1
1,985	1,02	0,5140	130,5
2,89	1,67	0,577	146,2
4,02	2,32	0,577	146,6
4,976	2,80	0,5627	142,1
6,45	3,67	0,569	144,5

Di tutte queste sostanze era prevedibile il comportamento normale e con esse infatti intendevamo specialmente stabilire il valore della depressione molecolare costante dell'Joduro di Metilene. Osservando in ispecie le prime concentrazioni nelle determinazioni eseguite, la costante appare assai prossima a 140 in cifra tonda e questo fu appunto il valore da noi adottato per determinare i pesi molecolari nelle determinazioni successive.

Potrebbesi trovare strano il notevole abbassamento della costante con Benzolo, ma questo fatto, che molte altre volte con altri corpi pure si verifica, è qui senza dubbio in relazione colla circostanza che la soluzione per successive aggiunte di Benzolo altera di parecchio la sua densità, dato il forte divario di peso specifico fra il corpo sciolto ed il solvente.

Come dicemmo adunque abbiamo adottato il numero *140* come valore per la costante. — Questo dato va inteso con una approssimazione assai larga, date le già descritte difficoltà incontrate nelle letture ed il divario notevole, che si trova fra i valori della costante calcolati a diverse concentrazioni.

In questo caso la conoscenza del calore latente di fusione ci avrebbe tolto dall'incertezza, ma questo dato manca ancora nella letteratura scientifica.

Se si vuole applicare la regola empirica di Raoult, la quale, com'è noto, solo in certi casi fornisce risultati concordanti colla teoria, si otterrebbe come costante:

$$268 \times 0,62 = 166,6$$

Ecco ora i risultati ottenuti dalle altre determinazioni:

Solfo ($S_8 = 256,5$).

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente d'abbassamento	Peso Molecolare	Costante
0,6577	0,385	0,5854	236,1	149,9
1,313	0,75	0,5712	246,1	145,9
1,957	1,11	0,5672	240,4	145,2
2,895	1,58	0,5458	256,5	139,7
3,739	2,09	0,5590	250,5	143,1

La media dei pesi molecolari è, come si vede, prossima a *256*, si conferma cioè, che la molecola del Solfo in soluzione è $= S_8$.

Eguale risultato si ebbe per il Solfo in soluzione di Benzolo, Naftalina, Solfuro di Carbonio ed altri solventi.

Joduro Stannico ($SnI_4 = 625,5$).

0,9404	0,22	0,2339	598,5	146,4
1,96	0,47	0,2398	583,8	150,1
3,197	0,74	0,2315	604,8	144,9
4,474	1,03	0,2297	608,1	143,8
5,738	1,33	0,2318	604,0	145,1
6,967	1,59	0,2282	613,4	142,8

Triioduro di Arsenico ($AsI_3 = 454,6$).

0,9638	0,31	0,3216	442,4	146,2
1,975	0,65	0,3291	425,3	145,6
3,083	0,99	0,3211	435,9	146,8
3,793	1,25	0,3296	424,8	149,8

Il Triioduro di Arsenico (Kalbaum) fu prima cristallizzato dalla soluzione di Solfuro di Carbonio. — È solubilissimo in Joduro di Metilene, in cui dà una bella soluzione rosso violetta.

Joduro Mercurico ($HgI_2 = 454,12$).

0,3142	0,10	0,3183	439,9	144,5
0,8815	0,28	0,3177	440,8	144,2
1,541	0,48	0,3115	449,5	141,4

Non essendo questo composto troppo solubile in Joduro di Metilene non potemmo fare ulteriori concentrazioni.

Triioduro di Antimonio ($SbI_3 = 499,22$).

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente d'abbassamento	Peso Molecolare	Costante
0,3803	0,14	0,3682	380,3	183,8
0,8175	0,25	0,3058	457,8	153,2
1,87	0,37	0,3403	411,4	169,9

Come si vede per il Triioduro di Antimonio si ha una costante piuttosto elevata ed un corrispondente peso molecolare inferiore al teorico. Rinunciamo tuttavia a trarre delle conseguenze da così scarse determinazioni fors'anche inesatte perchè il Triioduro d'Antimonio, che possedevamo non era molto puro e ci riuscì impossibile purificarlo convenientemente.

Fra le sostanze inorganiche avremmo desiderato studiare sotto questo rispetto di Selenio, del quale il Beckmann soltanto potè eseguire determinazioni di peso molecolare a bassa concentrazione impiegando come solvente il Fosforo, ottenendo un risultato analogo a quello che si ottiene per lo Solfo.

Secondo Retgers quest' elemento si scioglierebbe in proporzioni abbastanza sensibili, ma noi non possiamo confermare quest'asserzione. Anche impiegando il Selenio amorfo, non riuscimmo ad avere, che delle soluzioni diluitissime le quali nelle determinazioni crioscopiche non fornirono risultati attendibili.

Considerando i concetti ed i dati sperimentali della teoria delle soluzioni solide e delle anomalie crioscopiche, che ne derivano, era facile prevedere, che si sarebbe osservato un comportamento anormale, studiando il caso delle soluzioni di Bromuro e di Cloruro di Metilene in Joduro di Metilene.

Di fatto Bruni (1) ha constatato formazione di soluzione solida

(1) Rend Accademia Lincei, t. VII, 166, 1898.

ben evidente tra: Cloroformio, Bromoformio, Iodoformio, Cloruro di Etilene, Bromuro di Etilene, Joduro di Etilene e Cianuro di Etilene.

Disgraziatamente queste due sostanze, forse appunto per l'analogia di costituzione col solvente forniscono soluzioni il cui comportamento crioscopico non ci fu possibile studiare, giacchè il loro congelamento divenne sempre più difficile, incerto ed irregolare.

I numeri ricavati nei numerosi tentativi sono così discordi, che crediamo inutile pubblicarli.

Nelle determinazioni fin qui riportate, noi abbiamo sempre riferito le concentrazioni delle soluzioni a 100 parti in peso di solvente, essendo questo il metodo più comodo adottato da Raoult, Beckmann ed entrato nella pratica ordinaria.

È noto come le concentrazioni siano state variamente riferite: ma Van't Hoff ha dimostrato essere preferibile teoricamente riferire le concentrazioni a volumi uguali di soluzione ed è noto che il più importante confronto fra i risultati, che si ottengono coi due metodi diversi di calcolo fu fatto da Beckmann ed in seguito da Magnanini a proposito del Pirrolo.

Specialmente nel nostro caso in cui il solvente e le soluzioni risultanti hanno densità molto forti il confronto risultava interessante e noi abbiamo creduto di effettuarlo per talune delle più importanti soluzioni studiate.

Anche noi per mancanza di materiale non abbiamo potuto determinare la densità delle soluzioni ad ogni singola concentrazione e ci limitammo, come già Beckmann e Magnanini, a trovare per ogni sostanza sciolta la densità della soluzione più concentrata, e ciò mediante il picnometro, e calcolare in seguito in base alla densità del solvente, la densità di tutte le concentrazioni intermedie, ottenendo così valori, se non teoricamente esatti, almeno molto approssimati.

I risultati delle determinazioni di densità ed i calcoli sono esposti per confronto coi precedenti nella tavola che segue:

N. B. La densità dell'Joduro di Metilene è 3,327.

N.	Corpo Sciolto	Concentrazione per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico	Coefficiente di Abbassamento	Peso Molecolare (costante=140)
	Jodo				
1	(P. M. = 254	0,5754	0,34	0,5909	236,8
2		1,985	1,02	0,5140	272,4
3		2,890	1,67	0,577	242,3
4		4,020	2,32	0,577	242,6
5		4,976	2,80	0,5627	248,8
6		6,450	3,67	0,5690	246,0
	Benzolo				
1	(P. M. = 78)	1,05	1,92	0,1823	76,56
2		2,125	3,77	0,1774	78,91
3		3,291	5,22	0,1586	88,27
4		4,773	6,82	0,1429	98,00
	Bromuro d' etilene				
1	(P. M. = 188)	1,049	0,785	0,7481	187,1
2		2,223	1,695	0,7594	183,6
3		3,516	2,525	0,7082	194,9
4		4,330	3,025	0,6970	200,4
5		5,727	4,025	0,7028	199,2
	Joduro stannico				
1	(P. M. = 625,5)	0,9404	0,22	0,2339	598,5
2		1,960	0,47	0,2398	583,8
3		3,197	0,74	0,2315	604,8
4		5,738	1,33	0,2318	604,0
5		6,967	1,59	0,2282	613,4
	Triioduro d'arsenico				
1	(P. M. = 454,6	0,9638	0,31	0,3216	442,4
2		1,975	0,65	0,3291	425,3
3		3,083	0,99	0,3211	435,9
4		3,793	1,25	0,3296	424,8

Costante	Densità della soluzione	Concentrazione per 100 cm.^{3}	Coefficiente di abbassamento (p. 1 gr. in 100cm^3)	Peso Molecolare costante = 140 Deus solvente	Costante riferita a 100 cm^3 di solvente
150,1	3,3853	1,948	0,1745	241,1	44,33
130,5	3,451	6,849	0,1489	282,5	37,83
146,2	3,620	10,460	0,1596	263,6	40,55
146,6	3,7345	15,01	0,1545	272,3	39,25
142,9	3,8314	19,06	0,1469	286,5	37,31
144,5	3,9808	25,68	0,1429	294,4	36,30
142,2	3,2862	3,440	0,5565	75,795	43,405
138,4	3,2424	6,889	0,5752	76,900	42,660
123,7	3,196	10,520	0,4963	84,790	38,710
110,5	3,137	15,215	0,4482	93,880	34,96
140,7	3,3125	3,4750	0,2259	186,2	42,47
143,3	3,2963	7,327	0,2313	181,9	43,49
135,0	3,2785	11,530	0,2190	192,1	41,18
131,1	3,2672	14,150	0,2138	196,8	40,20
132,2	3,2480	18,60	0,2164	194,5	40,68
146,40	3,3241	3,126	0,7038	597,9	44,02
150,10	3,3419	6,554	0,7175	586,5	44,88
144,90	3,3513	10,710	0,6907	609,2	43,21
145,10	3,3706	19,34	0,6877	611,9	43,013
142,85	3,3800	23,55	0,6752	623,2	42,232
146,2	3,3360	3,291	0,9420	446,7	42,825
149,6	3,3467	6,6095	0,9834	427,9	44,710
146,0	3,3578	10,352	0,9563	440,03	43,47
149,8	3,3649	12,775	0,9793	429,7	44,52

L' importanza del modo diverso di calcolare le concentrazioni circa l'andamento crioscopico, risulta evidente specialmente dalle soluzioni di Benzolo in Joduro di Metilene. Per questo fatto si notava un rapido e forte abbassamento nel valore della costante, ciò che poteva a prima vista far supporre qualche anomalia dipendente da associazioni molecolari. -- Invece si vede che, mentre il peso molecolare del Benzolo coll' uguale metodo di calcolo passa da 76 a 98, mentre la concentrazione non sale che da 1 al 4,7 $^0/_0$, col secondo metodo il peso molecolare va da 75 a 93 ma la concentrazione riferita a 100 cm.^{3} passa dal 3 al 15 $^0/_0$.

A concentrazione così elevata non è da stupirsi che il peso molecolare sia sensibilmente superiore al teorico, giacchè quasi tutte le soluzioni alla concentrazione del 15 $^0/_0$ si allontanano molto dalle leggi delle soluzioni diluite e forniscono abbassamenti del punto di congelamento molto diversi dai teorici.

Nei casi simili all' Joduro di Metilene adunque si rende palese la necessità di calcolare le concentrazioni nel modo richiesto dalla teoria di Van't Hoff.

Laboratorio di Chimica della R. Università di Ferrara.

Contributo all' analisi tecnica e dolcificazione delle acque per l'alimentazione delle caldaje;

nota di G. GIORGIS e G. FELICIANI.

Risposta alle osservazioni del prof. G. GIANOLI.

(*Giunta il 1° gennajo 1901*).

Una nostra nota [1] diede occasione ad una comunicazione del Prof. Giuseppe Gianoli, alla Società Chimica di Milano nella seduta 20 Maggio 1899 [2].

Non abbiamo allora creduto di rispondere ai diversi appunti che

[1] Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione dolle acque per alimentazione delle caldaie — Gazz. Chim. Ital., ann. 29, 1899, pag. 152.
[2] L'industria 1899, vol. XIII, pag. 346-348.

in essa ci venivano rivolti, perchè l'unico di essi che a parer nostro avesse un certo peso, era più che altro un giudizio affatto personale del conferenziere, sulla praticità ed attendibilità, del secondo dei metodi da noi proposti per la determinazione della durezza delle acque, in confronto col metodo idrotimetrico.

Il Prof. Gianoli diceva difatti " pur ammettendo che questi saggi " diano risultati assai più precisi che si hanno col metodo di Boutron e Boudet, quando si tratta di acque molto crude, credo " tuttavia che coloro che sono incaricati del controllo delle acque " e del regime degli apparecchi di depurazione, raramente, potranno approfittarne.

" Innanzitutto perchè trattasi di operazioni analitiche assai più " delicate di un semplice assaggio idrotimetrico, *per modo che richiedono l'opera di un chimico ed il procedimento non è altrettanto spedito* (1) ".

Ora noi eravamo persuasi che una risposta alla sua asserzione, risolvendosi più che altro in un'affermazione del contrario da parte nostra, quand'anche appoggiata da nuove prove sperimentali avrebbe difficilmente persuaso il nostro contraddittore.

Però in uno degli ultimi numeri delle Stazioni Sperimentali Agrarie il dottor Achille Carnevali (2) dell'Istituto d'Igiene dell'Università di Roma ha pubblicato uno studio su questo argomento e le conclusioni a cui arriva sono le seguenti:

" 1.° Che il metodo Giorgis-Feliciani per la determinazione della " durezza delle acque potabili è superiore ai vecchi metodi idrotimetrici per precisione, ed è uguale per brevità di procedimento.

" 2.° Che il metodo Giorgis-Feliciani comporta meno eccezioni " dei metodi idrotimetrici, tanto che con esso si possono determinare nelle acque, colla stessa esatezza di risultato sali di calcio " e sali di magnesio, poche o molte sostanze terrose.

(1) Non riusciamo a capire come mentre egli si esprime in questo modo, circa un metodo per la cui esecuzione pratica non si tratta dopo tutto, che di una determinazione alcalimetrica; non trovi poi la stessa difficoltà a proposito del metodo di Pettenkoffer per la determinazione dell' acido carbonico libero e semicombinato, che egli dice *rapido* in questa comunicazione e *di facile esecuzione*, in un' altra. (L' Industia 1895, Vol. IX, n. 51, p. 802).

(2) Sul metodo migliore per determinare la durezza totale e permanente delle acque per il Dott. Achille Carnevali. — Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane, Vol. XXXIII, Fascicolo IV, pag. 365.

“ 3.° Che per avere risultati esatti nella determinazione della
“ durezza permanente si deve bollire l'acqua lentamente per tre
“ ore consecutive, e si deve adoperare il metodo Giorgis-Feliciani
“ perchè coi metodi idrotimetrici si hanno risultati sempre supe-
“ riori alle quantità reali. „

Conclusioni come si vede affatto contrarie a quelle del Prof. Gianoli sopratutto per quello che si riguarda alla speditezza e facilità del procedimento, e noi abbiamo voluto richiamare su di esse l'attenzione di coloro che avessero avuto cognizione della comunicazione del Prof. Gianoli, tantopiù che esse sono il risultato di un lavoro sperimentale.

E poichè siamo in argomento ci si permetta anche qualche parola sugli altri appunti che ci furono rivolti allora.

Anzitutto a proposito del primo dei due metodi da noi proposti per la determinazione della durezza il Prof. Gianoli soggiungeva:

“ Essi acidificano l'acqua da analizzare con acido acetico, fanno
“ bollire per eliminare l'acido carbonico, poi neutralizzano in gran
“ parte l'eccesso d'acido con soda caustica, e precipitano la calce
“ e la magnesia mediante aggiunta di un volume determinato, di
“ una soluzione di fosfato sodico, operando all'ebollizione e con ag-
“ giunta di soda caustica a goccie a goccie fino all'apparizione
“ della tinta violacea della fenolftaleina. Con una soluzione pure
“ titolata di uranio determinano l'eccesso di fosfato sodico, e dal
“ risultato ottenuto, calcolano la quantità delle basi terrose, o me-
“ glio la basicità complessiva della miscela di calce e magnesia
“ *ammettendo che si tratti di fosfati neutri.*

“ Le prove di controllo eseguite con soluzioni contenenti quan-
“ tità conosciute di cloruro di calcio e di magnesio, concordano
“ abbastanza bene colle proporzioni dedotte col calcolo, *ma non*
“ *avendo gli autori fatto l'esame analitico del precipitato non è escluso*
“ *il dubbio che sia ognora privo di fosfati bibasici oppure di ma-*
“ *gnesia libera.* „

Noi ci spieghiamo fino ad un certo punto il dubbio del Prof. Gianoli concernente la possibile presenza di fosfati acidi a motivo che il fosfato di sodio ordinario ha reazione debolmente alcalina per cui si può e si ha difatti l'indicazione dell'alcalinità, quando non ancora tutto l'acido è completamente saturato dall'idrato di sodio.

La tinta della fenolftaleina è però in tal caso molto debole e va indebolendosi semprepiù se si fa bollire, fino talvolta anche a scomparire. Se si continua però ad aggiungere idrato sodico a goccia a goccia si arriva ad un punto in cui la tinta della fenolftaleina diventa ben netta ed allora non si indebolisce più per quanto si faccia bollire.

Noi ci eravamo accorti che arrestandoci al primo punto non si aveva la precipitazione totale della calce e della magnesia; che si aveva solamente nel secondo caso ed è perciò che avevamo nella nostra nota insistito in tal senso colle parole *aggiungendo dell'idrato sodico a goccia, a goccia finchè appaia* NETTAMENTE *la colorazione violacea della fenolftaleina.*

Dobbiamo poi francamente dichiarare che non avevamo affatto pensato alla possibile formazione di fosfati acidi, inquantochè sapevamo che quando si tratta una soluzione neutra di sali di calcio e di magnesio con fosfato di sodio ordinario, avendo cura di portare il liquido all'ebollizione precipitano i fosfati neutri benchè il liquido in cui nuota il precipitato abbia reazione acida ([1]).

In seguito all'osservazione del Prof. Gianoli abbiamo voluto decidere sperimentalmente la cosa e ci pare di poter affermare che si ha la precipitazione della calce e della magnesia a fosfato neutro, non solo nel caso in cui si è aggiunto tanto idrato sodico da avere la tinta *netta* della fenolftaleina, come noi abbiamo indicato nella nostra nota; ma anche quando invece ci arrestiamo appena questa tinta compare leggierissima.

È vero, come abbiamo notato sopra, che allora la precipitazione non è totale; ma la parte precipitata è formata da fosfati neutri ([2]).

([1]) H. Rose, Traité de Chimie analytique, I Analyse qualitative pag. 22, 32, 37, 38. Paris, Masson, 1859.

([2]) Sarebbe stata nostra intenzione di raccogliere il precipitato e poi dosarvi la calce, la magnesia e l'acido fosforico e vedere quindi se erano nelle proporzioni volute per fosfati neutri; questa sarebbe stata la prova più diretta ed esauriente; però abbiamo dovuto rinunciarvi, poichè non potevamo fare il lavaggio del precipitato per eliminare l'eccesso di fosfato sodico con acqua distillata, nella quale i fosfati anche neutri di calcio e di magnesio sono leggermente solubili, nè tanto meno, dato lo scopo che ci eravamo prefissi, potevamo farlo con liquido ammoniacale.

Abbiamo perciò dovuto accontentarci di partire da quantità note di sali di calcio, di magnesio e di fosfato sodico e poi dosare l'eccesso di acido fosforico in una parte aliquota.

Come già abbiamo sopra accennato oltre al cercare la composizione del precipitato, quando

Se però si poteva fino ad un certo punto per le ragioni suesposte dubitare della presenza di fosfati acidi nel precipitato, non possiamo dire la stessa cosa per la magnesia allo stato di idrato, bastando riflettere che noi versavamo il fosfato sodico mentre la soluzione era nettamente acida, per cui man mano che essa tendeva a diventare alcalina la magnesia si trovava sempre in presenza di un eccesso di acido fosforico.

Un altro appunto rivoltoci è di natura tecnica e si è quello di non aver noi tenuto conto nello stabilire la quantità dei reattivi

si arriva alla tinta *netta* della fenolftaleina abbiamo voluto farlo anche arrestandoci, quando questa tinta compariva appena, ed in questo caso non avendosi la precipitazione completa della calce e della magnesia, queste venivano prima da noi dosate seguendo il processo descritto da Fresenius nel suo trattato di Analisi Chimica § 154, C. J.; e si dosava poi in seguito l'acido fosforico restante a pirofosfato. Diremo subito che in tal liquido la calce o non vi venne riscontrata o lo fu in traccie indosabili.

Caso I. — Tinta NETTA *della fenolftaleina.*

1° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 100 corrispondenti a gr. 0,2198 di CaO e gr. 0,18578 di Ph^2O^5.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 100 corrispondenti a gr. 0,0579 di MgO e gr. 0,068515 di Ph^2O^5.

Il miscuglio veniva trattato con soluzione di fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gr. 0,51094 di Ph^2O^5 e dopo precipitazione a mezzo di idrato sodico, veniva portato a volume noto e si dosava l'acido fosforico in eccesso in una parte aliquota.

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* per fosfati neutri di calcio e di magnesio	*trovato.*
0,2566	0,2548

2° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0,2718 di CaO e gr. 0,22970 di Ph^2O^5.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 50 corrispondenti a gr 0,10003 di CaO e gr. 0,11837 di Ph^2O^5.
Soluz. Fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gr. 0,51094 di Ph^2O^5.

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* ecc. ecc.	*trovato*
0,16287	0,16375

Caso II. — Tinta leggiera della fenolftaleina.

1° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. e. 100 corrispondenti a gr 0,2198 di CaO.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 100 corrispondenti a gr. 0,0579 di MgO.

Il miscuglio veniva trattato con soluz. Fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gram-

occorrenti per la dolcificazione delle acque dell'acido carbonico libero contenuto in esse.

Noi non siamo punto contrari a riconoscere in certi casi l'importanza dell'acido carbonico libero, nè lo creda il Prof. Gianoli, ignoravamo le opinioni in proposito del Prof. Bunte e le discussioni degli ingegneri delle associazioni tedesche fra gli utenti delle caldaje a vapore al Congresso di Dresda del 1897 e della Commissione Internazionale a Zurigo, che egli cita, e se egli avesse a sua volta tenuto conto dell'osservazione da noi segnalata che si legge a pag. 35 della traduzione del lavoro del Wehrenfennig [1]

mi 0,51094 di Ph^2O^5 e dopo precipitazione a mezzo di idrato sodico, veniva portato a volume noto e si dosava la calce, la magnesia e poscia l'acido fosforico restante.

CaO non venne riscontrata.

MgO da detrarsi dalla totale gr. 0, 01009 corrispondenti allo stato di Pirofosfato di magnesio a . . . . gr. 0, 01791 di Ph^2O^5

Ph^2O^5 restante . . . . „ 0, 24638

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* ecc. 0, 26859 *trovato* 0, 26420

2° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0,2718 di CaO.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0, 10003 di MgO.

Il miscuglio veniva trattato con soluzione di fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gr. 0, 51094 di Ph^2O^5 dopo precipitazione a mezzo di idrato sodico ecc.

CaO tracce indosabili.

MgO da detrarsi dalla totale gr. 0, 01303 corrispondenti allo stato di Pirofosfato di magnesio a . . . . gr. 0, 02313

Ph^2O^5 restante . . . . „ 0, 15959

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* ecc. *trovato*
0, 17839 0, 18272

Dietro questi risultati abbiamo creduto di poter trarre le conclusioni soprariferite le quali crediamo tantopiù attendibili nel caso delle acque, data la piccola quantità di calce e magnesia, in paragone di quelle su cui noi abbiamo operato.

[1] Sul metodo di Wehrenfennig per correggere le acque usate nelle caldaje a vapore per il Dott. Felice Garelli — Bologna 1896.

L'osservazione citata è la seguente: "Il Wehrenfennig non fa rilevare due fatti che possono rendere erronei il metodo d'analisi che egli ha proposto e per conseguenza il calcolo delle sostanze da aggiungersi all'acqua per correggerla. Pressochè tutte le acque naturali contengono dell'acido carbonico non combinato ossia semplicemente disciolto. Questo gas, che non viene determinato nell'analisi, si combina con una porzione della calce e della soda caustica che sarebbe destinata soltanto a precipitare i carbonati terrosi, e perciò l'eliminazione di questi non è completa.

"La proporzione dell'acido carbonico è molto diversa. Secondo accreditate analisi l'ac-

fatta dal Prof. Garelli, avrebbe potuto vedere, che se noi non eravamo d'accordo con loro circa l'importanza da assegnarsi all'acido carbonico libero *nella pluralità dei casi;* eravamo però al giorno dell'argomento, ciò che è un po' diverso da quanto a parer nostro potrebbe credere chi legge la comunicazione del Prof. Gianoli ([1]).

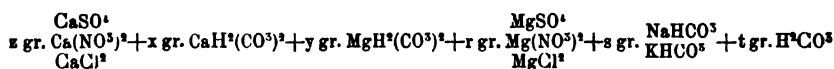
E veniamo infine all'ultimo degli appunti al più grave, poichè si rivolse in una taccia di ignoranza, oppure di plagio.

E ciò a proposito di avere noi, in considerazione della poca praticità dell'idrato sodico, come uno dei reattivi per la dolcificazione,

"qua del Reno a Strasburgo ne conterrebbe 7,6 c. c. per litro, cioè quasi 14 milligrammi; "quella della Senna sopra Parigi 16,2 c. c.; quella del Tamigi a Grenwich 71 c. c. e "quella di un pozzo artesiano di Russel-Square 82 c. c. *Simili proporzioni di acido car-* "*bonico non si possono trascurare senza incorrere in errori notevoli.*

" Però comunemente l'acido carbonico contenuto nelle acque di alimentazione delle caldaie non supera i 4 o 5 milligrammi per litro e questa quantità è trascurabile.

([1]) Volendo tener conto anche dell'acido carbonico libero, la composizione di un'acqua si può allora rappresentare così

$$z\text{ gr. }\begin{matrix}CaSO^4\\ Ca(NO^3)^2\\ CaCl^2\end{matrix}+x\text{ gr. }CaH^2(CO^3)^2+y\text{ gr. }MgH^2(CO^3)^2+r\text{ gr. }\begin{matrix}MgSO^4\\ Mg(NO^3)^2\\ MgCl^2\end{matrix}+s\text{ gr. }\begin{matrix}NaHCO^3\\ KHCO^3\end{matrix}+t\text{ gr. }H^2CO^3$$

Allora chiamando α il carbonato di sodio β l' ossido di calcio da impiegarsi per la dolcificazione si avrà:

$$\alpha=z+r-\frac{s}{2} \qquad\qquad \beta=x+2y+r+\frac{s}{2}+t$$

In questo caso però non basteranno più tre determinazioni; ma ne saranno necessarie quattro che potrebbero essere:

Acido carbonico combinato	$a=x+y+\frac{s}{2}$	dalle quali si deduce	$\alpha=z+r-\frac{s}{2}=c-a$
Calce totale.	$b=z+x$		
Durezza totale	$c=z+x+y+r$		$\beta=x+2y+r+\frac{s}{2}+t=d+c-b$
acido carbonico libero e semicombinato	$d=x+y+\frac{s}{2}+t.$		

Alla determinazione dell'acido carbonico libero e semicombinato potrebbe venir sostituita quella dell'acido carbonico totale $e=2x+2y+s+t$ ed esprimere quindi α e β in funzione di $a.b.c.e$ ed allora si avrà

$$\alpha=z+r-\frac{s}{2}=c-a \qquad \text{e} \qquad \beta=x+2y+r+\frac{s}{2}+t=(e-a)+(c-b)$$

proposto di sostituirlo con pesi equivalenti simultaneamente di carbonato di sodio e calce.

" Senza voler menomare, egli dice, il merito degli autori in ciò " che vi ha di buono negli studi da essi iniziati, non credo di " dover tacere che codesto metodo venne studiato e proposto per " lo stesso scopo da Francesco Schultze nel 1868 in un classico " suo lavoro sulle acque di Rostock e da parecchi anni figura in " molte pubblicazioni tecniche come il solo che abbia trovato appli- " cazione negli stabilimenti che dispongono degli apparecchi Gail- " let, Dervaux, Desrumaux e Howatson.

" L'impiego simultaneo della calce e della soda per raddolcire " le acque essendo da parecchio tempo attuato anche in parecchi " stabilimenti italiani, riesce strano come agli autori non ne sia " giunta alcuna notizia, ed è perciò a deplorare che la conferma " della efficacia di questo metodo giunga in ritardo di almeno " 30 anni ".

Questi benedetti 30 anni, forse facevano comodo al Prof. Gianoli per servire di pistolotto finale alla sua comunicazione; perchè in caso diverso egli avrebbe potuto risparmiarceli bastando perciò che egli non si fosse fermato alla parola *proporremmo* di cui noi ci siamo serviti e che forse interpretata letteralmente poteva prestarsi alle sue deduzioni, ma avesse invece meglio riflettuto allo scopo del nostro lavoro.

Noi difatti non ci eravamo punto prefisso di dare un nuovo metodo di dolcificazione; ma di fare uno studio critico di quello proposto dal Wehrenfennig e poichè egli basandosi sulle formole di Calman additava per ottenere la dolcificazione i tre reattivi:

Carbonato di sodio.
Soda caustica.
Calce caustica.

noi ritenendo per quanto si riguarda al secondo di essi che *si trattava di un prodotto di difficile conservazione perchè facilmente alterabile per azione dell'acido carbonico dell'aria; per cui l'impiego suo non è molto pratico potendo dar luogo a gravi errori; in ciò confortati dall'opinione di tutti i pratici e dall'osservazione che avevamo potuto fare che il suo uso era quasi totalmente bandito* e non potendo tuttavia senza di essa ottenere l'eliminazione totale della

magnesia; proponevamo di sostituirvi equivalenti di carbonato sodico e di calce simultaneamente, in altri termini proponevamo di preparare la soda occorrente col metodo che si trova in tutti i trattati di chimica generale.

Se dovessimo citare il Schultze il quale invece propone un vero e nuovo metodo di dolcificazione, lasciamo al giudizio, di chiunque voglia spassionatamente giudicare la cosa; come pure se valesse la pena di tacciarci di ignorare l' esistenza di un metodo che *da parecchi anni figura in molte pubblicazioni tecniche* come egli dice e d'uso più comune soggiungeremo noi, quali per non citarne altre quelle di Fischer, Delhotel, Guichard ecc. ecc.; (1); per cui se egli avesse potuto credere che noi ignorassimo l'esistenza del lavoro originale dello Schultze, non doveva supporre che noi non avessimo nemmeno avuta cognizione del principio di esso metodo per mezzo di una di quelle pubblicazioni, ed avutala era invero crederci troppo ingenui supporre che noi volessimo gabellarlo per cosa nuova e nostra, per essere tosto presi in fallo.

Concludendo al Prof. Gianoli è sfuggita la portata del nostro lavoro sopratutto per la parte che riguarda la dolcificazione delle acque.

A noi piacendo il metodo di Wehrenfennig, come quello che metteva sotto forma grafica, razionale e concreta la risoluzione del problema, rendendolo molto adatto a chi lo adottasse per l' insegnamento, abbiamo cercato di apportargli quelle modificazioni atte a renderlo più semplice e sopratutto più pratico.

Prima di finire vogliamo far osservare al Prof. Gianoli che se è vero quanto dietro le esperienze di Archbutt e Desley egli dice nella sua nota a pag. 347; è facile eliminare l' inconveniente che egli deplora, bastando ridurre a metà la calce che si impiega per l'eliminazione del bicarbonato di magnesio, però allora si cade nell'altro inconveniente segnalato dai lavori di Wehrenfennig, Berenger e Stingl e Cockeuhausen i quali provarono che per ottenere l' eliminazione completa del bicarbonato di magnesio bisogna im-

(1) F. Fischer, Handbuch der chemischen Tecnologie, p. 856, Leipzig, 1893.

E. Delhotel, Traité de l' Epuration deseaux naturelles et industrielles, pag. 186. Paris 1893.

P. Guichard, L'eau dans l'industrie, p. 284. Paris 1894.

piegare una quantità di calce caustica, doppia di quella che basta a precipitare una quantità equivalente di bicarbonato di calcio.

Roma — Laboratorio di Chimica Applicata ai materiali da costruzione della R.ª Scuola per gl'Ingegneri.

Sulla reciproca influenza di due reazioni catalitiche nello stesso mezzo;

nota di ANGELO COPPADORO.

(*Giunta il 16 gennaio 1901*).

Le reazioni catalitiche, che avvengono in soluzione, sono state molto studiate come mezzo per determinare l'energia degli acidi che le provocano; ma è ancora ignoto o quasi il meccanismo, per il quale esse avvengono. Sia che si tratti della inversione del saccarosio o della scomposizione degli eteri o d'altro, il fenomeno si rappresenta con l'addizione di una molecola d'acqua alla sostanza che si trasforma, senza che apparisca quale sia la funzione degli idrogenioni dell'acido proporzionalmente ai quali il fenomeno stesso succede. L'ipotesi più semplice sarebbe questa, che avvenisse una vera addizione dell'acido o dei suoi idrogenioni, come fase intermedia della trasformazione finale; secondo alcuni invece si tenderebbe ad ammettere che, per quanto in piccolissima quantità, anche queste sostanze, che subiscono la catalisi, sieno scisse nei loro ioni (1).

Qualunque sia l'ipotesi che si faccia sull'intimo meccanismo di queste reazioni, non si può fare a meno di introdurvi il concetto di una specie di elettività nell'azione dell'acido sulla sostanza catalizzata. Questo criterio però sembrerebbe contraddetto dal fatto osservato da Spohr (2), e da E. Cohen (3) per l'inversione dello zucchero, e da Ostwald (4) per la catalisi dell'acetato di metile, che la quantità di zucchero o acetato presente nella soluzione acida

(1) Euler. Beiblätter zu den Ann. Phys. 1900, 6, p. 685.
(2) Journ. für pr. ch., 33, p. 265 (1886).
(3) Zeitschr. für phys. Ch., 23, p. 442 (1897).
(4) Journ. für pr. ch., 28, p. 449 (1883).

non modifica affatto la velocità della reazione, quando si tenga conto del volume da esso occupato.

In questa discordanza di apprezzamenti ho creduto utile eseguire una serie di esperienze per vedere se, compiendosi le due scissioni catalitiche contemporaneamente per opera dello stesso acido nello stesso mezzo, l'una avesse influenza sull'altra, mostrando così la preferenza dell'acido verso di essa.

Sperimentalmente credetti dover risolvere il problema nel modo seguente, confrontando cioè le velocità che si ottengono quando le due reazioni si compiono in presenza l'una dell'altra, con quelle ottenute per le due reazioni separate, per opera del medesimo acido alla stessa concentrazione. Per ciò misurai prima la inversione dello zucchero in una soluzione che non conteneva acetato di metile, e poi in una che ne conteneva; e analogamente la velocità di decomposizione dell'acetato, prima senza zucchero e poi con zucchero.

L'inversione fu misurata col metodo dell'analisi polarimetrica, per mezzo di un apparecchio di Landolt-Lippig, che dava il centesimo di grado, adoperando la luce di sodio. Per l'acetato di metile fu titolato l'acido acetico, messo in libertà, con acqua di barite $\frac{N}{20}$.

Nelle prime esperienze 10 cc. di HCl norm. furono mescolati con 10 cc. di soluzione di zucchero puro al 20 % e diluiti con acqua distillata a 25 cc., per cui la concentrazione dell'HCl era $\frac{N}{2,5}$ e quella dello zucchero 8 %. Con questa soluzione fu riempito un tubo d'osservazione della lunghezza di 300 mm. fornito di manicotto nel quale scorreva dell'acqua a 25°. Poi alle medesime quantità di HCl e di zucchero fu aggiunto 1 cc. di acetato di metile, portando la soluzione sempre a 25 cc. Per ogni osservazione veniva fatta una decina di letture per volta e di esse fu presa la media: la costante di velocità era calcolata colla solita formula $k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}$ in cui α_0 era l'angolo di rotazione al tempo $t = o$, α_n al tempo $t = n$ ed A al tempo $t = \infty$.

Nelle tabelle seguenti tanto il logaritmo che la costante furono moltiplicati per 10^4. Dei valori chiusi in parentesi non venne tenuto conto per la media delle costanti.

Tabella I.

Inversione con HCl $\frac{N}{2,5}$ senza acetato di metile.

t	α	$\log \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}$	$c\,a$
0	15,08	—	—
75	10,66	1095,2	(14,60)
170	4,95	3105,5	18,26
230	2,39	4436,2	19,28
290	0,41	5846,7	20,15
350	— 1,07	7314,7	20,89
410	— 1,91	8440,0	20,58
∞	— 4,75	—	—
			Media 19,83

Tabella II.

Inversione con HCl $\frac{N}{2,5}$ con acetato di metile.

t	α	$\log \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}$	$c\,a$
0	15,08	—	—
115	8,28	1876,7	(16,32)
195	4,41	3473,3	18,34
245	2,66	4447,4	18,15
305	0,92	5696,8	18,67
365	— 0,66	7262,5	19,89
425	— 1,70	8723,8	20,52
485	— 2,45	9973,2	20,56
525	— 2,88	11350,6	21,62
∞	— 4,30	—	—
			Media 19,68

Per la misura della catalisi dell'acetato di metile furono dapprima mescolati 10 cc. di HCl norm. con 1 cc. di acetato di metile e 10 cc. di acqua; poi 10 cc. di HCl norm. con 1 cc. di acetato e 10 cc. di zucchero al 20 $^0/_0$. Ogni tanto veniva sottratto dalla soluzione, tenuta in termostato a 25^0, 1 cc., e titolato con acqua di barite $\frac{N}{20}$. In questo caso si usò per la costante la formula $k = \frac{1}{t} \log \frac{b}{b-x}$, in cui b è la quantità di etere totale e x quella decomposta nel tempo t.

Tabella III.

Catalisi dell'acetato di metile con HCl $\frac{N}{2,1}$ senza zucchero.

t	x	$\log \frac{b}{b-x}$	$c\,a$
75	1,50	843,2	(11,24)
110	2,75	1697,5	15,43
155	3,60	2392,2	15,43
195	4,60	3383,5	17,35
240	5,35	4311,1	17,09
280	5,55	4595,9	16,41
300	6,00	5314,7	17,71
330	6,05	5402,5	16,37
∞	8,50	—	—
			Media 16,54

Tabella IV.

Catalisi con HCl $\frac{N}{2,1}$ con zucchero.

t	x	$\log \frac{b}{b-x}$	$c\,a$
25	0,85	423,4	16,93
50	1,50	777,6	15,55
110	3,05	1760,9	16,01
155	3,95	2454,2	15,83
195	4,75	3179,7	16,30
240	5,50	3991,3	16,63
280	5,70	4236,0	15,13
300	6,20	4916,0	16,53
330	6,70	5722,5	17,35
∞	9,15	—	—
			Media 16,25

In conclusione abbiamo:

Inversione dello zucchero

con HCl $\frac{N}{2,5}$ cost. = 19,83

" " " + acetato di metile " = 19,68

Catalisi dell'acetato di metile.

con HCl $\frac{N}{2,1}$ cost. = 16,54

" " " + zucchero " = 16,25

I valori così ottenuti possono, salvo gli errori sperimentali, essere ritenuti a due a due fra loro eguali; quindi nessuna influenza avrebbe una reazione catalitica sopra un'altra dello stesso genere, almeno quando l'acido è in soluzione concentrata. Operai allora in

soluzioni più diluite rispetto all'acido, più concentrate rispetto allo zucchero: e siccome in queste condizioni la reazione sarebbe andata troppo lentamente a 25°, portai la temperatura a 40°.

Furono mescolati 10 cc. HCl $\frac{N}{5}$ con 10 cc. di soluzione di zucchero al 40 %; poi alle medesime quantità di acido e zucchero furono aggiunti dapprima 1 cc. e poi 2 cc. di acetato di metile, portando sempre il volume a 25 cc. con acqua. La concentrazione dell'acido era quindi $\frac{N}{12,5}$ e dello zucchero il 16 %.

Tabella V.

Inversione con HCl $\frac{N}{12,5}$.

t	α	log.	*c a*
0	10,27	—	—
45	4,73	2605	57,91
60	3,42	3544	59,06
80	1,89	4981	62,26
100	0,72	6530	65,30
120	— 0,13	8150	67,95
185	— 1,24	12027	65,01
200	— 1,37	12830	64,15
220	— 1,50	13816	62,80
∞	— 2,01	—	—
			Media 63,05

Tabella VI.

Inversione con HCl $\frac{N}{12,5}$ e *1 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,27	—	—
10	8,73	582	58,19
45	4,72	2612	58,04
100	1,26	5746	57,46
120	0,59	6742	56,18
150	— 0,36	8717	58,11
185	— 0,92	10764	58,18
∞	— 2,01	—	—
			Media 57,69

Tabella VII.

Inversione con HCl $\frac{N}{12,5}$ e *2 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,27	—	—
25	7,33	1188	47,54
45	5,54	2112	46,92
60	4,33	2871	47,85
80	2,96	3928	49,10
100	1,91	4959	49,59
120	0,99	6121	51,01
140	0,44	7000	50,00
150	— 0,22	7409	49,39
185	— 0,54	9219	49,83
200	— 0,83	10173	50,86
220	— 1,16	11598	52,72
240	— 1,35	12696	52,90
∞	— 2,01	—	—
			Media 49,81

In analoghe soluzioni, il cui volume era sempre portato a 25 cc., si misurò la catalisi di 1 cc. e di 2 cc. prima senza zucchero e poi con zucchero.

Tabella VIII.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{12,5}$.

t	*x*	log.	*ca*
10	0,17	126,9	12,69
35	0,42	320,7	9,16
50	0,55	424,9	8,49
70	0,80	632,8	9,04
90	1,05	851,1	9,45
110	1,25	1034,0	9,40
255	2,25	2085,6	8,18
280	2,50	2393,7	8,54
310	2,70	2657,0	8,57
340	2,83	2837,1	8,35
375	3,10	3236,9	8,63
∞	5,90	—	—
			Media 9,13

Tabella IX.

Catalisi di *1 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{12,5}$ e con zucchero.

t	*x*	log.	*ca*
15	0,20	149,8	9,98
30	0,40	304,9	10,16
50	0,72	565,2	11,30
70	0,95	762,5	10,89
90	1,15	941,6	10,46
110	1,40	1176,4	10,69
255	2,60	2583,4	10,13
280	2,75	2725,3	9,73
310	2,95	3010,3	9,71
340	3,13	3283,7	9,65
370	3,40	3729,1	10,08
∞	5,90	—	—
			Media 10,25

Tabella X.

Catalisi di *2 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{12,5}$.

t	x	log.	$c\,a$
45	0,97	379,2	(8,42)
60	1,30	516,2	(8,60)
80	1,80	732,3	9,15
215	4,55	2162,7	10,06
240	4,95	2416,4	10,08
270	5,30	2651,2	9,82
300	5,80	3010,3	10,03
330	6,20	3320,6	10,06
360	6,45	3526,5	9,97
400	6,90	3923,6	9,81
∞	11,60	—	—
			Media 9,85

Tabella XI.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{12,5}$ e con zucchero.

30	0,77	337,4	11,25
45	1,15	514,2	11,42
60	1,60	733,2	12,22
80	1,90	885,6	11,07
215	4,60	2569,6	11,95
240	4,90	2804,4	11,68
270	5,52	3334,1	12,36
300	5,80	3596,2	11,99
330	6,20	4000,5	12,12
360	6,40	4217,2	11,71
400	6,80	4687,7	11,72
∞	10,30	—	—
			Media 11,77

Tutte le precedenti esperienze furono ripetute per l'$H_2SO_4 \frac{N}{5}$.

Tabella XII.

Inversione dello zucchero con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$.

t	α	log.	$c\,a$
0	10,07	—	—
10	9,18	325,6	32,56
30	7,24	933,4	31,11
60	5,35	2098,0	34,97
80	4,28	2757,0	34,46
100	3,39	3393,3	33,93
150	1,71	4929,2	32,86
180	0,98	5814,1	32,30
210	0,26	6909,4	32,90
240	— 0,12	7622,3	31,76
∞	— 2,25	—	—
			Media 32,98

Tabella XIII.

Inversione con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$ + *1 cc.* di acetato di metile.

t	α	log.	$c\,a$
0	10,07	—	—
10	9,41	239,1	23,91
20	8,77	484,3	24,21
30	8,18	714,9	23,83
40	7,51	1011,6	25,29
60	6,71	1383,0	23,05
85	5,59	1962,9	23,09
100	5,00	2302,7	23,03
120	4,19	2817,3	23,47
150	3,20	3542,2	23,61
180	2,32	4307,0	23,92
210	1,65	4995,5	23,79
285	0,27	6892,1	24,18
∞	— 2,25	—	—
			Media 23,49

Tabella XIV.

Inversione con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$ + *2 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,07	—	—
10	9,52	198,3	19,83
20	8,89	437,3	21,86
30	8,39	636,7	21,22
40	7,86	858,6	21,46
50	7,40	1060,8	21,21
60	7,03	1230,6	20,51
80	6,15	1663,3	20,79
100	5,38	2080,9	20,81
120	4,66	2511,3	20,93
140	4,14	2851,1	20,36
∞	— 2,25	—	—
			Media 20,90

Tabella XV.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$.

t	*x*	log.	*c a*
15	0,12	88	5,85
50	0,37	276	5,53
70	0,60	457	6,53
200	1,35	1107	5,53
230	1,60	1347	5,85
270	1,80	1549	5,79
320	2,00	1761	5,50
370	2,45	2279	6,16
430	2,50	2341	5,44
480	2,80	2730	5,68
∞	6,00	—	—
			Media 5,78

Tabella XVI.

Catalisi di *1 cc.* di acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$ e zucchero.

t	*x*	log.		*c a*
15	0,12	97		6,47
30	0,25	205		6,82
50	0,35	289		5,79
70	0,53	446		6,37
200	1,35	1241		6,20
230	1,60	1516		6,59
270	1,75	1689		6,25
320	2,20	2256		7,05
370	2,27	2351		6,36
430	2,70	2986		6,94
480	2,75	3066		6,39
∞	5,43	—		—
			Media	6,47

Tabella XVII.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$.

t	*x*	log.		*c a*
15	0,35	134		(8,95)
30	0,55	213		7,04
70	1,20	478		6,84
90	1,53	620		6,89
110	1,75	717		6,52
245	3,50	1576		6,43
280	3,75	1714		6,12
320	4,20	1974		6,17
380	4,80	2346		6,17
440	5,30	2683		6,09
∞	11,50	—		—
			Media	6,47

Tabella XVIII.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$ e con zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
30	0,60	253	(8,46)
70	1,30	570	8,14
90	1,53	679	7,54
245	3,55	1767	7,21
280	3,95	2032	7,25
320	4,45	2373	7,41
380	5,20	2941	7,74
440	5,45	3148	7,15
∞	10,57	—	—
			Media 7,49

Furono quindi rifatte le esperienze per l' HCl e $H_2SO_4 \frac{N}{10}$, la cui concentrazione definitiva era quindi $\frac{N}{25}$.

Tabella XIX.

Inversione dello zucchero con HCl $\frac{N}{25}$.

t	α	log.	*c a*
0	10,63	—	—
17	9,77	297	17,47
32	9,03	570	17,81
130	5,32	2278	17,52
160	4,56	2729	17,05
200	3,74	3347	16,73
240	2,98	3933	16,38
300	1,98	4849	16,16
360	1,16	5777	16,05
420	0,55	6625	15,77
∞	— 2,38	—	—
			Media 16,87

Tabella XX.

Inversione con HCl $\frac{N}{25}$ e *1 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,63	—	—
50	9,49	608	(12,16)
145	5,94	1942	13,39
200	4,61	2698	13,49
260	3,13	3731	14,35
320	2,17	4563	14,26
380	1,48	5277	14,15
450	1,00	5854	13,01
∞	— 2,38	—	—
			Media 13,77

Tabella XXI.

Inversione con HCl $\frac{N}{25}$ e *2 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,63	—	—
40	9,20	506	12,64
170	5,51	2172	12,77
220	4,50	2767	12,57
280	3,37	3546	12,59
340	2,40	4348	12,79
400	1,59	5155	12,89
460	0,93	5944	12,92
∞	— 2,38	—	—
			Media 12,74

Tabella XXII.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{25}$.

t	x	log.	$c\,a$
30	0,20	147	4,90
60	0,35	261	4,35
100	0,60	458	4,58
230	1,32	1079	4,69
280	1,55	1298	4,63
340	1,90	1654	4,87
400	2,18	1961	4,90
460	2,35	2159	4,69
520	2,60	2466	4,79
∞	6,00	—	—
			Media 4,70

Tabella XXIII.

Catalisi di *1 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{25}$ e zucchero.

t	x	log.	$c\,a$
12	0,10	73	6,08
32	0,25	185	5,77
60	0,40	299	4,99
92	0,63	482	5,23
225	1,40	1154	5,12
280	1,67	1417	5,07
340	2,10	1871	5,50
400	2,40	2218	5,54
460	2,70	2596	5,64
520	2,80	2730	5,25
∞	6,00	—	—
			Media 5,42

Tabella XXIV.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{25}$.

t	x	log.	$c\,a$
35	0,50	195	5,54
60	0,78	308	5,13
90	1,25	504	5,60
130	1,60	657	5,05
260	2,90	1275	4,90
310	3,35	1511	4,87
370	3,85	1789	4,84
430	4,25	2026	4,71
490	4,70	2309	4,71
550	5,18	2631	4,78
∞	11,40	—	—
			Media 5,01

Tabella XXV.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{25}$ e zucchero.

t	x	log.	$c\,a$
35	0,60	237	6,77
60	0,90	360	6,00
90	1,30	531	5,90
130	1,80	754	5,80
260	3,25	1473	5,66
310	3,70	1723	5,36
370	4,25	2049	5,54
430	4,70	2335	5,43
490	5,10	2607	5,32
550	5,50	2896	5,26
∞	11,30	—	—
			Media 5,74

Tabella XXVI.

Inversione dello zucchero con $H_2SO_4 \frac{N}{25}$.

t	α	log.	$c\,a$
0	10,63	—	—
60	9,05	562	9,37
170	6,76	1533	9,02
230	5,72	2058	8,95
290	4,56	2729	9,41
350	3,76	3261	9,32
410	3,29	3607	8,80
470	2,59	4179	8,89
∞	— 2,38	—	—
			Media 9,11

Tabella XXVII.

Inversione con $H_2SO_4 \frac{N}{25}$ + *1 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	$c\,a$
0	10,63	—	—
16	10,21	139	8,69
30	9,91	247	8,34
170	6,82	1505	8,85
230	5,84	1994	8,67
290	4,99	2468	8,51
350	4,12	3014	8,61
410	3,46	3479	8,48
470	2,73	4057	8,64
∞	— 2,38	—	—
			Media 8,60

Tabella XXVIII.

Inversione con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$ *2 cc.* acetato di metile.

t	*α*	log.	*c a*
0	10,63	—	—
30	9,91	244	8,13
60	9,24	491	8,18
180	6,79	1519	8,44
230	5,97	1926	8,37
290	4,99	2468	8,51
350	4,19	2967	8,48
410	3,49	3456	8,43
470	2,84	3966	8,44
∞	— 2,38	—	—
			Media 8,37

Tabella XXIX.

Catalisi di *1 cc.* acetato di metile con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$.

t	*x*	log.	*c a*
30	0,15	110	3,63
60	0,25	185	3,08
90	0,40	300	3,33
120	0,50	380	3,14
250	1,00	792	3,17
300	1,10	879	2,93
360	1,30	1060	2,94
420	1,70	1447	3,44
480	1,85	1601	3,33
540	2,05	1815	3,36
∞	6,00	—	—
			Media 3,23

Tabella XXX.

Catalisi di *1 cc.* acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{25}$ e zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
60	0,30	223	3,71
90	0,42	315	3,50
120	0,57	433	3,61
250	1,12	997	3,99
300	1,30	1060	3,53
360	1,45	1201	3,33
480	2,05	1815	3,78
540	2,27	2064	3,82
∞	6,00	—	—
			Media 3,66

Tabella XXXI.

Catalisi di *2 cc.* acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{25}$.

t	*x*	log.	*c a*
30	0,35	132	(4,39)
100	0,90	348	3,48
135	1,20	470	3,48
285	2,25	927	3,36
340	2,65	1115	3,28
400	3,15	1362	3,40
460	3,40	1491	3,24
520	4,00	1817	3,49
∞	11,70	—	—
			Media 3,39

Tabella XXXII.

Catalisi di *2 cc.* acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{25}$ e zucchero.

t	*x*	log.	*ca*
30	0,40	169	(5,62)
100	0,95	412	4,12
135	1,15	504	3,73
285	2,35	1100	3,51
340	2,85	1375	4,05
400	3,20	1579	3,95
460	3,65	1855	4,03
570	4,15	2184	3,83
∞	10,50	—	—
			Media 3,89

Riassumendo in una sola tavola tutti i risultati abbiamo:

Inversione dello zucchero.

concen. dell'acido	conc. dello zucchero	temp.	HCl			H_2SO_4		
			senza acetato di metile	con 1 cc. acetato	con 2 cc. acetato	senza acetato di metile	con 1 cc. acetato	con 2 cc. acetato
$\frac{N}{2,5}$	8 %	25°	19,83	19,68	—	—	—	—
$\frac{N}{12,5}$	16 %	40°	63,05	57,69	49,81	32,98	23,49	20,90
$\frac{N}{25}$	»	»	16,87	13,77	12,74	9,11	8,60	8,37

Catalisi dell'acetato di metile.

concen. dell'acido	conc. dell'acetato	temp.	HCl		H_2SO_4	
			senza zucchero	con zucchero	senza zucchero	con zucchero
$\frac{N}{2,1}$	1 cc.	25°	16,54	16,25	—	—
$\frac{N}{12,5}$	1 cc.	40°	9,13	10,25	5,78	6,47
»	2 cc.	»	9,85	11,77	6,47	7,49
$\frac{N}{25}$	1 cc.	»	4,70	5,42	3,23	3,66
»	2 cc.	»	5,01	5,74	3,39	3,89

Da quanto si può vedere dalla tabella precedente, la velocità dell'inversione diminuisce per la presenza dell'acetato; la velocità della catalisi aumenta per la presenza dello zucchero. Esaminiamo per ora quest'ultimo fatto.

Lo zucchero da solo non ha alcuna azione sull'acetato di metile; infatti la lentissima decomposizione che questo subisce in soluzione acquosa, non viene punto accelerata dalla presenza del saccarosio. La causa appare invece la seguente: poichè per la presenza dello zucchero viene diminuita la quantità di acqua, così il rapporto fra l'acido e l'acqua viene ad aumentare, cioè, in altre parole, aumenta la concentrazione dall'acido, e quindi la costante.

Introducendo in questa, come sostiene E. Cohen (1), una correzione che tenga conto del volume occupato dallo zucchero, la differenza dovrebbe essere eliminata.

Seguendo lo Spohr (2) noi elimineremo la influenza del volume

(1) Zeitschr. für phys. Ch. 23, p. 442 (1897).
(2) Journ. für pr. Ch. 33, p. 265 (1886).

occupato dallo zucchero, lasciando costante la quantità d'acqua, cioè aggiungendo lo zucchero in polvere, dopo aver portato al solito volume di 25 cc. la mescolanza di acido e di acetato di metile. Fu adoperato HCl $\frac{N}{5}$, e in una esperienza 1 cc., in un'altra 2 cc. di acetato: furono aggiunti alle due soluzioni, portate prima a 25 cc., 4 gr. di zucchero in polvere, corrispondente ai 10 cc. di soluzione al 40 % che nelle esperienze precedenti erano adoperati.

Tabella XXXIII.

Catalisi dell'acetato di metile.

10 cc. HCl $\frac{N}{5}$ + *1 cc.* acet. met. diluiti a 25 cc. + 4 gr. zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
60	0,70	621,5	10,36
90	0,95	866,9	9,63
115	1,05	969,1	8,43
250	2,20	2358,6	9,43
280	2,50	2808,3	10,02
310	2,57	2920,3	9,42
340	2,75	3222,2	9,47
370	2,90	3490,9	9,46
440	3,10	3877,2	8,81
470	3,15	3979,4	8,47
500	3,25	4191,3	8,38
530	3,35	4414,1	8,33
∞	5,25	—	—
			Media 9,18

Tabella XXXIV.

10 cc. HCl $\frac{N}{5}$ + *2 cc.* acet. metil. diluiti a 25 cc. + 4 gr. zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
20	0,45	199,0	9,95
40	0,85	383,8	9,59
60	1,15	527,8	8,80
90	1,78	846,7	9,41
105	2,05	982,7	9,36
240	4,40	2501,2	10,42
270	4,65	2697,8	9,99
300	5,10	3075,7	10,25
330	5,45	3394,1	10,03
360	5,82	3758,3	10,44
390	6,00	3947,2	10,12
430	6,35	4339,7	10,09
460	6,47	4482,9	9,74
490	6,70	4771,3	9,74
520	6,95	5108,1	9,82
∞	10,05	—	—
			Media 9,83

Confrontando questi risultati con quelli ottenuti per la catalisi senza zucchero abbiamo:

Catalisi di 1 cc. acetato di metile.

Con HCl $\frac{N}{12,5}$ senza zucchero (V. Tab. VIII) cost. = 9,13

" con 4 gr. di zucchero in polvere " = 9,18

Catalisi di 2 cc. acetato di metile.

Con HCl $\frac{N}{12,5}$ senza zucchero (V. Tab. X) cost. = 9,85

" con 4 gr. di zucchero in polvere " = 9,83

Nelle due coppie, i valori si possono considerare eguali; quindi l'aumento, che si otteneva, dipendeva non dall'influenza dello zucchero come sostanza capace di agire chimicamente, ma dal volume da esso occupato in soluzione. Perciò si può concludere che " la inversione dello zucchero non esercita alcuna influenza sulla velocità della catalisi dell'acetato di metile ".

Esso si comporta come un' altra sostanza qualunque occupante un determinato volume e che non subisca nessuna decomposizione. Infatti sostituendo allo zucchero non invertito una corrispondente quantità di zucchero già invertito si osserva che la velocità della catalisi non varia.

Tabella XXXV.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{12,5}$ e zucchero invertito.

t	x	log.	$c\,a$
40	0,50	427,8	10,69
70	0,85	744,5	10,64
130	1,47	1401,4	10,78
275	2,58	2874,0	10,45
300	2,68	3034,9	10,11
330	2,90	3411,2	10,34
370	3,16	3902,7	10,54
400	3,27	4128,6	10,32
430	3,40	4411,7	10,25
460	3,53	4714,6	10,24
490	3,71	5172,2	10,55
520	3,78	5364,0	10,31
550	3,87	5623,8	10,22
∞	5,33	—	—
			Media 10,41

Tabella XXXVI.

Catalisi di *1 cc.* di acet. di metile con $\frac{HCl}{25}$ e zucchero invertito.

t	x	log.	$c\,a$
20	0,15	130,9	6,54
40	0,25	220,5	5,51
60	0,37	330,5	5,51
80	0,44	395,9	4,95
100	0,58	529,8	5,30
230	1,29	1281,0	5,57
260	1,41	1421,9	5,47
290	1,55	1718,1	5,92
320	1,82	1940,9	6,06
380	1,93	2091,4	5,50
450	2,17	2439,0	5,42
500	2,35	2883,2	5,76
∞	5,05	—	—
			Media 5,55

Abbiamo cioè:

Catalisi con HCl $\frac{N}{12,5}$ e zucchero *non invertito*. (Tab. IX) cost. = 10,25

" " " " *invertito* " = 10,41

Catalisi con HCl $\frac{N}{25}$ e zucchero *non invertito*. (Tab. XXIII) cost. = 5,42

" " " " *invertito* " = 5,55

Considerando ora invece la inversione dello zucchero si osserva che la sua velocità va diminuendo coll' aumentare dell' acetato di

metile presente. Già Kablukow e Zacconi ([1]) ed E. Cohen ([2]) trovarono che anche la presenza di alcool fa diminuire questa velocità (e in questo caso nessuna reazione catalitica avviene oltre a quella dello zucchero); e il Cohen ammette che la causa risieda nella modificazione del mezzo in cui la reazione avviene. Ora anche qui quando è presente acetato di metile il mezzo è modificato; quindi siamo tentati di credere che la causa della diminuizione della costante risieda unicamente in ciò, escludendo la influenza della azione catalitica dell'acetato stesso.

In conclusione quando due reazioni catalitiche avvengono l'una in presenza dell'altra nello stesso mezzo, non si influenzano punto reciprocamente.

Rendo vive grazie al prof. Nasini, nel cui istituto vennero eseguite queste ricerche, ed al dottor Carrara che con amorevole cura se ne interessò.

A proposito dell'idrato di cloruro di solforile e della sua solubilità inalterato nell'acqua;

di G. CARRARA.

(*Giunta il 1° giugno 1900*)

In una recente pubblicazione ([3]) i Signori A. Baeyer e V. Villiger hanno descritto la formazione dell' idrato del cloruro di solforile per semplice aggiunta di ghiaccio o di acqua ghiacciata al cloruro stesso. Gli autori dopo aver mostrato la loro meraviglia perchè questo composto non sia ancora conosciuto, ricordano un lavoro che io e Zappellari ([4]) abbiamo fatto sulla velocità di scomposizione del cloruro di solforile con l'acqua, per dire che noi non abbiamo notato la formazione dell'idrato perchè abbiamo operato a $+10^0+30^0$ e che parimenti non abbiamo osservato che il cloruro di solforile dapprima si scioglie inalterato e poi vi reagisce.

([1]) V. Berl. Ber. Ref. 25, 499 (1892).
([2]) Zeitschr. für ph. Ch. 28, 145 (1899).
([3]) Bericte 34° 786 (1901)
([4]) Gazzetta chimica italiana 24° I, 364 (1894).

Posto in questo modo la cosa può sembrare che nel nostro lavoro citato noi avessimo trascurato le più elementari precauzioni e che le nostre misure anzichè dipendere solo dalla velocità di reazione del cloruro con l'acqua e dalla superficie a contatto dipendessero anche da questa solubilità del cloruro inalterato nell'acqua, il che non è affatto vero.

Che noi non abbiamo osservato la formazione dell'idrato cristallino è naturalissimo poichè il nostro studio era rivolto al fenomeno di equilibrio eterogeneo fra due *liquidi* e non verso gli eventuali prodotti di addizione. Inoltre a quanto ne dicono gli autori stessi *l'idrato cristallino per riscaldamento lascia separare un olio che sembra cloruro di solforile inalterato, e il punto di fusione è circa alla temperatura dell'ambiente.*

In ogni modo certo nelle condizioni nelle quali noi abbiamo operato l'idrato cristallino non si forma nè può formarsi e neppure gli autori hanno ancora dimostrato che un idrato esista allo stato liquido.

La meraviglia degli autori e le conseguenti constatazioni sarebbero perciò state altrettanto giustificate quando si fossero rivolte a chi descrisse come primo stadio della reazione del cloruro di solforile con l'acqua la cloridrina solforica $SO_2Cl_2 + H_2O = HCl + SO_3HCl$ e in generale a tutti coloro che per i più diversi scopi hanno lavorato con questa sostanza, da Regnault a Williamson, da Schiff a Carius, da Michaelis a Melsen a Behrend ecc. e in questo modo avrebbero meglio posto in evidenza il loro acuto spirito di osservazione, del quale certamente nessuno dubitava.

Per quanto poi riguarda la solubilità del cloruro di solforile inalterato nell'acqua (das Sulfurylchlorid sich anfangs unverändert in Wasser löst) bisogna dire che non vi è alcun indizio, nè gli autori nel loro accennato lavoro ne danno una prova; poichè l'idratazione del cloruro di solforile non si può sicuramente chiamare soluzione del cloruro di solforile inalterato nell'acqua.

Al contrario anzi, tutto porta ad escludere questa solubilità del cloruro inalterato nell'acqua non solo alle temperature alle quali io e Zoppellari abbiamo operato ma anche a 0^0.

Infatti agitando per molto tempo per mezzo di una corrente d'aria del cloruro di solforile con l'acqua mantenuta a 0^0 filtrando rapidissimamente per filtro raffreddato e sempre alla stessa

temperatura determinando poscia l'acidità e la conducibilità elettrica si trova che queste rimangono inalterate, sia che le misure sieno fatte immediatamente (non più di $1 \cdot {}^1/_2$ minuti dalla separazione del cloruro di solforile), sia che si facciano dopo alcuni minuti di riscaldamento a 70° e successivo raffreddamento, sia che si lasci il liquido a sè per due giorni alla temperatura ambiente.

È ovvio supporre che se esistesse cloruro di solforile inalterato nella soluzione acquosa, come asseriscono i Signori Baeyer e Villiger, o tutte e due le determinazioni o almeno la conducibilità elettrica avrebbe dovuto variare quando il cloruro di solforile inalterato che ci poteva essere in soluzione si fosse scomposto.

Analisi di supposte bauxiti italiane; nota di CARLO FORMENTI.

(*Giunta il 7 marzo 1901*)

La *bauxite* è uno dei principali *minerali di alluminio*, che servono industrialmente per la sua *estrazione*, nonchè per preparare mattoni refrattarii per gli usi metallurgici, per ottenere allumina pura, allume, solfato di alluminio ecc.

È un *ossido di Al idrato*, della formola $Al^2O^3Al^2(OH)^6$. La Francia ne è molto ricca. Si trova anche altrove.

Sino dal principio del 1900 si era sempre scritto e detto che si trovava anche in Italia e precisamente in Calabria. Io stesso ripetei la notizia sul mio *manuale dell' alluminio* (1), avendola trovata ammessa da autori di fama indiscutibile. Avevo però sin d'allora vivo desiderio di meglio studiare la questione, come essa meritava, valendomi anche dell'aiuto di altri.

Prova di questo mio desiderio è la nota posta in calcio al mio citato manuale, a pag. 23, dove incitavo gli industriali e i tecnici italiani a far ricerche e *meglio studiare*, se del caso, i pretesi giacimenti di bauxite.

Il mio consiglio pare sia stato preso in considerazione, poichè so che molti in quell'anno (1899) si interessarono della questione,

(1) Dott. C. Formenti, L'Alluminio, Milano, 1899. U. Hoepli, pag. 23.

che sin dal 1861 giaceva indisciolta. Io stesso ricevetti da analizzare parecchi campioni della così detta bauxite, e da parecchi industriali venni interpellato per avere notizie più dilucidatorie sulla bauxite italiana.

Un certo qual movimento, dunque, nacque dal mio invito ed approdò ad un risultato positivo. Disgraziatamente, però, questo non è quello che da tutti vivamente si desiderava!

A tale risultato condussero pure le pazienti ricerche del *Prof. Fr. Salmoiraghi*, del R. Ist. Tecn. Sup. di Milano, oltre alle analisi dei pochi campioni della bauxite italiana, da me eseguite.

Al *Prof. Salmoiraghi* venne pure chiesto parecchie volte da industriali italiani, se in Italia esiste davvero la bauxite. Egli si credette in diritto di rispondere negativamente, per quanto si sa sinora. In un colloquio con me avuto, mi chiese quanto di positivo sapevo io sulla esistenza della bauxite in Italia. Io gli risposi che stavo eseguendo delle analisi delle pretese bauxiti, e che i risultati ottenuti mi autorizzano a modificare di pianta le idee, sinora avute in proposito, ed a rettificare quanto avevo già scritto, riportandolo da altri.

Il *Prof. Salmoiraghi* fece una specie di inchiesta ed eseguì delle minuziose ricerche, per scoprire come nacque e si perpetuò nella letteratura scientifica l'errore della segnalata presenza della bauxite in Calabria. Ne diede i risultati in una interessantissima lettura; fatta nell'adunanza del 1° marzo 1900 al R. Ist. Lomb. di Scienze e Lettere.

Conclude esso pure che *sinora* non si sono trovati in Italia giacimenti coltivabili di bauxite. Però non è per nulla affatto dimostrato che non vi si possano mai trovare, in causa di condizioni contrarie alla loro formazione.

A corroborare la surriferita conclusione, portano un non lieve contributo i dati analitici, da me ottenuti, sopra a dei campioni di bauxiti italiane.

Si verrà ora esponendo.

Accluderò soltanto i risultati dei campioni principali, tralasciando gli altri, alcuni dei quali erano delle terre argillose qualsiasi, altri delle terre rosse.

Anzitutto riassumo brevemente il processo analitico da me seguito. E qui noto che esso vale solo per il caso speciale che mi

occupa e non per le vere bauxiti, le quali contengono sempre del corindone, e del titanio. Per esse ancora si segue il processo *Deville* (1).

Tanto l'allumina naturale, quanto quella artificiale, fortemente calcinate, non si sciolgono negli acidi. Onde bisogna farne la disaggregazione, prima di procedere all'analisi.

Ciò dovetti fare per la bauxite.

Pesatane una quantità piccola, circa 1 gr. (ben porfirizzata), in un crogiuolo di platino, mescolo con 3 a 4 gr. di carbonato sodico e poi calcino sino al rosso, prima alla lampada *Bunsen*, poscia alla soffiera, sino a fusione tranquilla.

Il residuo sciolgo in HCl in un *beker* e porto a secchezza a b. m. un paio di volte, rimettendo del nuovo HCl. Questo trattamento ha lo scopo di rendere insolubile la silice. Lascio indi in stufa a 110^0 un paio d'ore, poscia tratto nuovamente con HCl: — la silice resta indisciolta; gli altri componenti tutti si sciolgono.

Si raccoglie su filtro la silice. Il filtrato si porta a volume, sopra una porzione aliquota doso il ferro, volumetricamente, col $KMnO^4$, dopo aver ridotto con H nascente il sale ferrico a ferroso; su altra porzione doso ferro ed alluminio assieme, precipitando nel solito modo con NH^3. Dal risultato detraggo il Fe^2O^3, già dosato, ed ho per differenza il solo Al^2O^3.

Sul filtrato dal precipitato con NH^3 doso la calce precipitando con ossalato ammonico, sulle acque residuali doso la magnesia con fosfato sodico.

L'umidità la determino nella stufa a 100°, su altra pesata del minerale, la quale serve pure per avere la perdita di peso per calcinazione dovuta anche al CO^2. Detratta la $^0/_0$ dell'H^2O, si ha quella del CO^2.

L'acido solforico, espresso in SO^3, lo determino sciogliendo porzione del minerale in HCl filtrando e precipitando con $BaCl^2$.

Nella seguente tavola riporto i dati analitici ottenuti su quattro campioni diverse di minerale, di diverse località d'Italia.

(1) H. Ste. Caire Deville, Ann. de chim. et de phys, 3, LXII, (p. 309). Paris, 1861.

Tavola dei risultati analitici.

Componenti	1	2	3	4
Perdita di peso a 100^0	6,390	15,220	6,940	9,376
Perdita di peso alla calc. . . .	—	2,361	—	2,945
SO^3	—	0,256	—	0,781
SiO^2	64,494	50,739	72,886	53,023
Fe^2O^3	4,544	8,481	5,258	14,655
Al^2O^3	16,747	12,118	14,224	15,349
CaO	—	3,170	traccie	1,161
MgO	—	traccie	»	0,723
Corpi non dosati e differenze. .	7,825	7,655	0,692	1,987
	100,000	100,000	100,000	100,000

Come si vede da questa tavola, la composizione trovata, se pur qualitativamente risulta degli stessi elementi principali della bauxite, ne ha di gran lunga inferiori le quantità relative; onde i minerali in questione non si possono nemmeno considerare come bauxiti povere e tanto meno poi conviene coltivarli e trattarli.

Credo con ciò, di avere portato il mio tenue contributo a sfatare un errore, che da tanto tempo si andava ripetendo.

Milano — Dalla R. Scuola Superiore d'Agricoltura — Dicembre 1900.

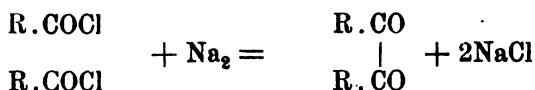
Sugli α-dichetoni simmetrici della serie grassa;

di GIACOMO PONZIO.

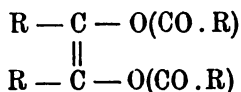
(Giunta il 14 marzo 1901)

Di α-dichetoni simmetrici R.CO.CO.R della serie grassa si conosce finora il solo diacetile $CH_3.CO.CO.CH_3$, poichè i tentativi fatti da varî chimici per prepararne gli omologhi superiori: dipropionile $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, dibutirile $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, divalerile $C_4H_9.CO.CO.C_4H_9$, ecc....., diedero sempre risultati negativi.

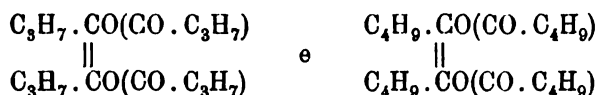
Si credette per qualche tempo di poter ottenere tali α-dichetoni facendo agire il sodio sui cloruri dei radicali acidi secondo l'equazione:

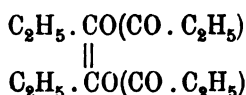
$$\begin{matrix} R.COCl \\ R.COCl \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} R.CO \\ | \\ R.CO \end{matrix} + 2NaCl$$

ed anzi Freund ([1]) e Münchmeyer ([2]) descrissero come dibutirile e Brühl ([3]) come diisovalerile i prodotti ottenuti rispettivamente dal cloruro di butirile e di isovalerile.

Più tardi però Klinger e Schmitz ([4]) dimostrarono che tali composti non erano α-dichetoni ma eteri del glicole acetilenico bisostituito:

$$\begin{matrix} R - C - O(CO.R) \\ \| \\ R - C - O(CO.R) \end{matrix}$$

e quindi che i cosidetti dibutirile e diisovalerile non erano rispettivamente che dibutirato di dipropilacetilenglicole e diisovalerato di diisobutilacetilenglicole:

([1]) Annalen **118**, 35, (1861).
([2]) Berichte **19**, 1845, (1886).
([3]) Berichte **12**, 315, (1879).
([4]) Id. **24**, 1271, (1891).

$$C_3H_7.CO(CO.C_3H_7) \quad \text{e} \quad C_4H_9.CO(CO.C_4H_9)$$
$$\| \qquad\qquad\qquad \|$$
$$C_3H_7.CO(CO.C_3H_7) \qquad C_4H_9.CO(CO.C_4H_9)$$

Lo stesso dimostrò Anderlini (1) pel cosidetto dipropionile, che riconobbe per dipropionato di dietilacetilenglicole:

$$C_2H_5.CO(CO.C_2H_5)$$
$$\|$$
$$C_2H_5.CO(CO.C_2H_5)$$

Si tentò pure di arrivare ad α-dichetoni simmetrici ossidando i glicoli secondari corrispondenti sia con acido nitrico che con acqua di bromo, ma le esperienze fatte da Fossek (2) e da Pechmann (3) per ottenere il diisobutirile $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$ dal cosidetto *diisopropilglicole* non sono concludenti, poichè il composto dal quale essi partivano (e che secondo Fossek (4) si forma per azione della potassa alcoolica sull'isobutilaldeide) non è diisopropilglicole $(CH_3)_2CH.CHOH.CHOH.CH(CH_3)_2$ ma trimetilpentadiol $(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$ come dimostrarono posteriormente Brauchbar (5) e Urbain (6).

In due soli casi si era potuto dimostrare la formazione di un α-dichetone simmetrico (il dipropionile $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$) cioè nell'azione dell'acido nitrico sull'etilpropilchetone $C_2H_5.CO.C_3H_7$ (7), e nell'azione del tetrossido d'azoto sulla miscela dei due isonitrosochetoni isomeri $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3$ e $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH_2.CH_3$ che si ottengono per azione dell'acido nitroso sullo stesso etilpropilchetone (8). Però sia nell'un caso che nell'altro la separazione del dipropionile non si potè effettuare formandosi contemporaneamente un α-dichetone asimmetrico: l'acetilbutirile $CH_3.CO.CO.C_3H_7$.

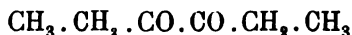
In seguito ai risultati dalle mie esperienze sulla trasformazione

(1) Gazz. Chimic. **25**, II, 46, (1895).
(2) Monatshefte **4**, 664, (1884).
(3) Berichte **24**, 2427, (1890).
(4) Monatshefte **4**, 664, (1884).
(5) Monatshefte **17**, 637, (1896).
(6) Bull. Soc. chim. **13**, 1049, (1895).
(7) Fileti e Ponzio, Gazz. chim. **27**, I, 264, (1897).
(8) Ponzio e De-Gaspari, id. **28**, II, 269, (1898).

degli alcooli secondari $CH_3.CHOH.CH_2.R$ in α-dichetoni $CH_3.CO.CO.R$ [1] ho voluto accertarmi se facendo agire l'acido nitrico sugli alcooli chetonici $R.CO.CHOH.R$ (detti anche α-chetoli o benzoini alifatici) non si riuscisse finalmente a trovare un metodo per la preparazione degli α-dichetoni simmetrici della serie grassa. E le mie esperienze furon coronate da buon esito poichè potei in tal módo ottenere dal propioino $C_2H_5.CO.CHOH.C_2H_5$, dal butiroino $C_3H_7.CHOH.C_3H_7$, dall'isobutiroino $(CH_3)_2CH.CO.CHOH.CH(CH_3)_2$ e dall'isovaleroino $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH(CH_3)_2$ i veri dipropionile $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, dibutirile $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, diisobutirile $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$ e diisovalerile $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ i quali come gli α-dichetoni asimmetrici sono liquidi gialli, più leggieri dell'acqua, facilmente volatili col vapore e capaci di bollire inalterati alla pressione ordinaria trasformandosi in un vapore giallo di odore caratteristico e simile a quello del diacetile.

Questi dichetoni (che mi riservo di descrivere, assieme ai loro derivati, in una prossima pubblicazione) li ho sempre isolati e caratterizzati allo stato di diossime, le quali (a differenza delle diossime degli α-dichetoni asimmetrici che, per uno strano caso, si fondono tutte verso 170°) hanno punti di fusione fra di loro abbastanza distanti.

Dipropionile.

$$CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$$

Per preparare questo dichetone conviene partire dal cloruro di propionile, trasformarlo dapprima mediante il sodio in soluzione eterea in dipropionato di dietilacetilenglicole e poi mediante idrato potassico in propioino; però invece di fare la saponificazione con potassa alcoolica, come Anderlini [2], è più vantaggioso seguire il consiglio di Basse e Klinger [3] e impiegare una soluzione acquosa di idrato potassico.

(1) Gazz. chim. **31**, I, p. 23, (1901).
(2) Gazz. chim. ital., **25**, II, 46 (1895).
(3) Berichte **31**, 1217 (1898).

Il propioino $CH_3.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH_3$, così ottenuto, si tratta con acido nitrico commerciale ($d = 1,37$) secondo il procedimento impiegato da Fileti e Ponzio [1] per trasformare i chetoni in α-dichetoni e dal prodotto della reazione (separato dalle acque nitriche) si isola il *dipropionile* $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$ mediante distillazione col vapore.

Il dipropionile si trasforma poi senz' altro in diossima: a tale scopo lo si tratta dapprima con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico e, dopo un certo riposo in luogo tiepido, con altro cloridrato di idrossilamina e un eccesso di idrato sodico; procedimento che non si può evitare poichè il dipropionile (come tutti i dichetoni) è decomposto dall' idrato sodico, e dall' altra parte in presenza di carbonato sodico la reazione non è completa e la maggior parte del dichetone vien trasformata soltanto in monossima. Che realmente risulti come prodotto intermedio la monossima del dichetone (isonitrosochetone) è provato da ciò che quando si aggiunge l' idrato sodico il liquido si colora in giallo e questa colorazione scompare poi a poco a poco col formarsi della diossima. Quando nel liquido non si trova più isonitrosochetone, cioè quando la soluzione è diventata completamente incolora, si aggiunge acido cloridrico diluito per il che la diossima precipita come una sostanza solida bianca che si purifica per cristallizzazione dalla benzina.

La *diossima del dipropionile* $CH_3.CH_2.C(NOH)C(NOH).CH_2.CH_3$ si presenta in aghi bianchi splendenti, fusibili a 185^0 con parziale sublimazione ed è abbastanza solubile a caldo e poco freddo nella benzina, nel cloroformio e nell' acqua, solubile sia a caldo che a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio.

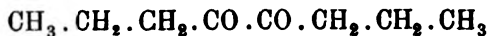
Gr. 0,1089 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto (H_0=740,1, t=8^0), ossia gr. 0,021252.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,51	19,44

(1) Gazz. chim. ital., 25, I, 237 (1895).

Dibutirile

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

Per ottenere questo dichetone si parte dal cloruro di butirile, lo si trasforma per azione del sodio in dibutirato di dipropilacetilenglicole, si saponifica quest'ultimo con idrato potassico in soluzione acquosa e finalmente si tratta il butiroino $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3$ così ottenuto, con acido nitrico commerciale.

Il prodotto della reazione contiene oltre a *dibutirile* $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$, anche una piccola quantità di *dinitropropano* $CH_3 . CH_2 . CH(N_2O_4)$ formatosi per una reazione secondaria; perciò dopo separazione delle acque nitriche e distillazione in corrente di vapore, conviene trattare il distillato con carbonato potassico, dove il solo dinitroidrocarburo si scioglie con colorazione gialla. Per isolare quest' ultimo dalla soluzione alcalina si acidifica cautamente con acido cloridrico, si estrae con etere e si tratta la soluzione eterea umida con idrato potassico in polvere, per il che si separano subito laminette gialle le quali, dopo due cristallizzazioni dall'alcool, sottoposte all'analisi, danno numeri concordanti colla formola del dinitropropanpotassio.

I. Gr. 0,2728 di sostanza fornirono gr. 0,1368 di solfato potassico.

II. Gr. 0,3712 di sostanza fornirono gr. 0,1870 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_3H_5KN_2O_4$
Potassio	22,47	22,58	22,67

Il dibutirile rimasto indisciolto allo stato di un olio giallo, si trasforma senz'altro in diossima trattandolo prima con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico e, dopo riposo, con altro cloridrato di idrossilamina e idrato sodico: ciò pei motivi esposti a proposito del dipropionile.

La *diossima del dibutirile* $CH_3 . CH_2 . CH_2 . C(NOH) . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . CH_3$, precipitata dalla soluzione alcalina con acido cloridrico diluito e cristallizzata dalla benzina, si presenta in lunghi e fini aghi splendenti, fusibili a 175^0, ed è abbastanza solubile a caldo e pochissimo a freddo in benzina e cloroformio, solubile anche a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio.

I. Gr. 0,1938 di sostanza fornirono gr. 0,3951 di anidride carbonica e gr. 0,1666 di acqua.

II. Gr. 0,1453 di sostranza fornirono cc. 20,6 di azoto (H_0=735,6, t = 12^0), ossia gr. 0,023765.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_8H_{16}N_2O_2$
Carbonio	55,60	—	55,81
Idrogeno	9,55	—	9,30
Azoto	—	16,35	16,27

Un'altra porzione di dichetone fu riscaldata con un eccesso di fenilidrazina per parecchie ore a 150^0 in bagno d'olio, il prodotto della reazione, versato in acido acetico diluito, fornì una sostanza solida, gialla, che cristallizzata dall' alcool si presentò in prismi leggermente giallognoli, fusibili a 137^0 e che all'analisi diede numeri concordanti colla formola del *dibutirilosazone* $CH_3 . CH_2 . CH_2 . C(N_2HC_6H_5) . C(N_2HC_6H_5) . CH_2 . CH_2 . CH_3$ già descritto da Basse e Kinger (1).

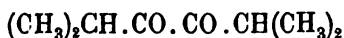
Gr. 0,1995 di sostanza fornirono cc. 29,3 di azoto (H_0 = 751,7, *t* = 15^0), ossia gr. 0,034134.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{20}H_{26}N_4$
Azoto	17,11	17,42

(1) Berichte **31**, 1219 (1898).

Diisobutirile

$$(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$$

Questo α-dichetone si forma facendo agire l'acido nitrico commerciale sulll'isobutiroino $(CH_3)_2CH.CO.CHOH.CH(CH_3)_2$ preparato saponificando con idrato potassico il diisobutirato di diisopropilacetilenglicole, che a sua volta si ottiene facendo agire il sodio sul cloruro di isobutirile.

La *diossima del diisobutirile* $(CH_3)_2CH.C(NOH).C(NOH).CH(CH_3)_2$, preparata in modo identico alle precedenti, e cristallizzata dalla benzina, si presenta in aghi bianchi fusibili a 163°-64° con parziale sublimazione ed è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo in benzina e cloroformio, solubile anche a freddo in alcool e in etere, insolubile negli eteri di petrolio e nell'acqua.

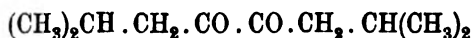
I. Gr. 0,2292 di sostanza fornirono gr. 0,4679 di anidride carbonica e gr. 0,1968 di acqua.

II. Gr. 0,1950 di sostanza fornirono cc. 27,3 di azoto ($H_0 = 738,4$, $t = 9^0$), ossia gr. 0,032026.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_8H_{16}N_2O_2$
Carbonio	55,67	—	55,81
Idrogeno	9,54	—	9,30
Azoto	—	16,42	16,27

Diisovalerile

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$$

Il punto di partenza per la preparazione di questo α-dichetone simmetrico è il cloruro di isovalerile il quale si trasforma prima in diisovalerato di diisobutilacetilenglicole e poi in isovaleroino $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CHOH.CH_2.(CH_3)_2$.

Quest'ultimo per azione dell'acido nitrico fornisce il *diisovalerile*

$(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2\ CH(CH_3)_2$ che si isola mediante distillazione col vapore e si trasforma nel solito modo in diossima.

La diossima del diisovalerile $(CH_3)_2CH.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH(CH_3)_2$, purificata mediante cristallizzazione dalla benzina, si presenta in splendidi aghi bianchi fusibili a 195^0 con parziale sublimazione, è abbastanza solubile a caldo e pochissimo a freddo in benzina e cloroformio, solubile anche a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio e nell'acqua.

I. Gr. 0,1535 di sostanza fornirono gr. 0,3378 di anidride carbonica e gr. 0,1398 di acqua.

II. Gr. 0,1461 di sostanza fornirono cc. 17,9 di azoto (H_0=733,6, $t = 12^0$), ossia gr. 0,020596.

Ciòè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_{20}N_2O_2$
Carbonico	60,01	—	60,00
Idrogeno	10,11	—	10,00
Azoto	—	14,09	14,00

Un'altra porzione di dichetone fu scaldata per 3 ore a 150^0 con un eccesso di fenilidrazina e trasformata così nel *diisovalerilosazone* $(CH_3)_2CH.CH_2.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$ il quale, cristallizzato dall'alcol, si presenta in prismi giallognoli fusibili a 163^0-64^0 conforme ai dati di Basse e Klinger [1].

Gr. 0,1731 di sostanza fornirono cc. 23, 8 di azoto ($H^0 = 746, 3$, $t = 14^0$) ossia gr. 0,027650.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{22}H_{30}N_4$
Azoto	15,97	16,03

Torino — Istituto Chimico della Regia Università — Marzo 1901.

(¹) Berichte **31**, 1222 (1898).

Azione del cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico;

di G. MAZZARA e P. GUARNIERI.

(*Giunta il 2 marzo 1901*).

Biëtrix [1] tentò di preparare l'acido dicloro gallico facendo agire il cloro sull'acido gallico tanto in soluzione acquosa tanto in soluzione alcoolica; ma non avendo ottenuto risultati soddisfacenti, riuscì a prepararlo facendo la clorurazione in presenza di cloroformio. Così operando, oltre all'acido dicloro gallico che rimane insolubile nel cloroformio, si forma anche l'acido bicloro pirogallico solubile nel predetto solvente. L'autore poi, per purificare l'acido dicloro, fa bollire la soluzione insolubile ripetute volte con cloroformio sino a che questo solvente lo esaurisca completamente, ed indi tratta il residuo con un eguale peso di etere per separarlo da quel po' di acido gallico che non prende parte alla reazione.

Come ben si vede la preparazione dell' acido dicloro gallico, si fonda sopra un processo lungo e che richiede l'impiego di solventi costosi.

Guidati dal desiderio di accrescere il materiale affine di completare lo studio dell'azione del cloruro di solforile sugli eteri degli acidi ossibenzoici, studio che è stato iniziato in questo laboratorio da uno di noi, fiduciosi nello stesso tempo di potere ottenere l'acido dicloro gallico con un metodo facile, che nel caso degli eteri ossibenzoici ci ha fornito dei risultati non solo sodisfacenti, ma quasi quantitativi, abbiamo creduto opportuno di sottoporre all'azione del cloruro di solforile l'etere etilico dell'acido gallico e passare per saponificazione, dal dicloro-gallato-d'etile all'acido dicloro gallico corrispondente.

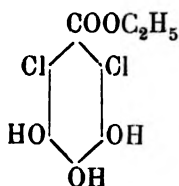
Le ricerche che fanno oggetto di questa comunicazione dimostrano che solo in parte le nostre previsioni si sono avverate; dappoichè il gallato etilico per opera di due molecole di cloruro di solforile si trasforma nel dicloro-gallato etilico, ma le difficoltà si

[1] Bulletin de la Soc. Chim., serie 3, XV, 905.

presentano quando si tenta passare dall'etere diclorurato all'acido corrispondente.

L'etere etilico dell'acido dicloro gallico rimane inalterato anche a caldo all'azione della potassa acquosa al 25 $^0/_0$; se si tenta poi ricorrere all'impiego di saponificanti più energici il dicloro-gallato etilico si decompone dando origine a sostanze solubilissime nell'acqua e di natura resinosa.

La resistenza che presenta questo dicloro etere a saponificarsi, dipende senza dubbio dal fatto che il gruppo $COOC_2H_5$ trovasi racchiuso fra due atomi di cloro come nello schema seguente:

$COOC_2H_5$
Cl Cl
HO OH
OH

Il dicloro-gallato etilico in queste condizioni presenta un comportamento analogo a quello degli acidi, che avendo il carbossile fra due gruppi sostituenti, come ha dimostrato Meyer [1], non si eterificano quando vengono sottoposti in soluzione alcoolica all'azione dell'acido cloridrico gassoso.

Che in questo dicloro etere i due atomi di alogeno trovinsi nei posti 2 e 6 si deduce evidentemente dalla formula costituzionale dell'acido gallico, nella quale troviamo liberi i due atomi d'idrogeno posti vicino al carbossile. Ma tralasciando pel momento le considerazioni per le quali si stabilisce la posizione dei tre ossidrili nell'acido gallico, come ad esempio la sua trasformazione in acido pirogallico quando gli si toglie anidride carbonica, noi possiamo stabilire direttamente la posizione degli atomi di cloro nel dicloro in parola da quanto segue:

Bietrix [2] tentò preparare il dibromo gallato di etile facendo agire una corrente di acido cloridrico sopra una soluzione alcoolica di acido dibromo-gallico, ma ottenne dei risultati negativi. L'au-

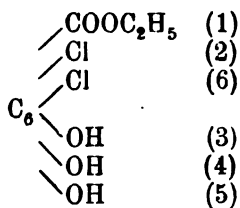
(1) Berichte, XXVII, 1580.
(2) Bulletin de la Soc. Chim., VII, 623.

tore attribuisce ciò alla instabilità dell'acido dibromo gallico, mentre invece la si deve, come ha dimostrato il predetto Meyer, al fatto che in questo dibromo acido i due atomi di bromo si trovano nei posti 2 e 6 vicino al carbossile.

Parte sperimentale.

Azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico.

Dicloro-gallato-etilico.

$$C_6\begin{cases} COOC_2H_5 & (1) \\ Cl & (2) \\ Cl & (6) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$$

L'etere etilico dell'acido gallico è stato preparato col processo descritto da Grimaux, facendo agire, cioè, l'acido cloridrico gassoso sull'acido gallico in soluzione alcoolica. Il prodotto della reazione dopo essere stato trattato a caldo con acqua e carbonato sodico, venne filtrato; si ottennero così degli aghi prismatici i quali essiccati a 100° fondevano a 151-153°.

Gr. 32 di gallato etilico vennero trattati a freddo con gr. 44 di cloruro di solforile (una molecola di etere con due di cloruro acido). Per completare poi la reazione si scaldò per 6 ore a bagno maria con un apparecchio a ricadere.

Il prodotto della reazione che presentava una tinta rosea venne purificato cristallizzandolo ripetute volte dall'acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si separò in lamine incolore se isolate, e rosee in massa dotate di splendore debolmente madreperlaceo.

Dalla quantità impiegata si ottennero circa gr. 32 di cloro derivato. I cristalli separati dal liquido fondono a 121-128°. Prima

di 100° perdono l'acqua di cristallizzazione, lo splendore madreperlaceo ed assumono una colorazione bianca.

La sostanza essiccata a 100° fonde a 133-134°; ricristallizzata dal benzolo nel quale facilmente è solubile a caldo, si separa in lunghi aghi prismatici che fondono alla stessa temperatura. È poco solubile anche a caldo nel cloroformio, quasi insolubile nell'etere di petrolio e solubilissimo nell'etere solforico. Si scioglie pure nelle soluzioni diluite dei carbonati alcalini, dando dapprima un liquido giallastro che ben tosto assume una colorazione violetta passando rapidamente pel rosso-scuro.

Il dicloro-etere in soluzione acquosa dà coi sali ferrici una colorazione turchina.

Determinazione dell'acqua: Gr. 1,2186 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, perde verso 100° in corrente d'aria secca gr. 0,1146; vale a dire in rapporto centesimale: *acqua* 9,40.

La teoria per la formula $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5 + 1\ {}^1/_2\ H_2O$ richiede su 100 parti *acqua* 9,18.

Determinazione di cloro: Gr. 0,3264 di sostanza anidra diedero gr. 0,3610 di cloruro di argento, vale a dire in rapporto centesimale *cloro* 27,33.

La teoria per la formula $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5$ richiede su 100 parti *cloro* 26,59.

Tentativi per saponificare il dicloro-gallato d'etile.

Il dicloro etere si tratta a caldo, riscaldando per 10 minuti a bagno-maria con una soluzione d'idrato potassico al 25 °/₀. Il prodotto della reazione diluito con acqua diede coll'aggiunta di acido cloridrico un precipitato il quale cristallizzato dall' acqua bollente si separò in laminette simili a quelle dell' etere. Questi cristalli contengono acqua di cristallizzazione ed all' analisi hanno dato i seguenti risultati:

Gr. 1,2589 di sostanza idrata riscaldata verso 100° in una corrente d' aria secca, perdette gr. 0,1189 di acqua; vale a dire su 100 parti *acqua* 9,45.

Questi risultati si avvicinano a quelli dell' etere pel quale si calcola *acqua* 9,18.

I cristalli dell'etere sottoposti alla saponificazione dopo essere

stati diseccati a 100°, fondono a 133-134°, cioè alla stessa temperatura di fusione del dicloro-etere. Tutte le altre proprietà fisiche e chimiche di questo composto corrispondono a quelle dell'etere.

La seguente determinazione di cloro dimostra senza alcun dubbio che l'etere è rimasto inalterato:

Gr. 0,3484 di sostanza anidra diedero gr. 0,3843 di cloruro di argento, vale a dire su 100 parti *cloro* 27,28.

La teoria per $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5$ richiede su 100 parti *cloro* 26,59, mentre per l'acido $C_6Cl_2(OH)_3COOH$ richiede su 100 parti *cloro* 29,70.

Da quanto sopra abbiamo esposto, risulta chiaramente che l'etere in parola sottoposto all'azione della potassa al 25 % non si è trasformato nell'acido che avrebbe dovuto fondere secondo Biétrix a 190° con decomposizione.

In seguito a questi risultati negativi si tentò la saponificazione con potassa al 40 % riscaldando per un'ora a bagno-maria. Durante il riscaldamento si avvertì odore di alcool etilico, e dall'altra parte si ebbe una forte effervescenza per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione alcalina. Il liquido acido estratto con etere, diede un residuo resinoso il quale purificato dell'acqua bollente separò piccola quantità di prodotto inalterato.

Gli stessi risultati negativi si ottennero riscaldando l'etere a 150° in tubi chiusi con HJ e come pure con acqua acidulata con H_2SO_4.

Si è osservato pure che l'acido iodidrico a 100° lo lascia inalterato; con la potassa alcoolica si ottengono gli stessi prodotti che si ottengono con la potassa acquosa al 40 %.

In tutte queste operazioni, insieme a poca sostanza inalterata, si ottenne sostanza rossastra resinosa solubilissima nell'acqua, e nella quale non fu possibile identificare l'acido dicloro-gallico.

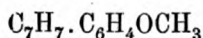
Parma. Istituto di Chimica Generale. Febbrajo 1901.

Sul benzilcarvacrol e sul benzilmetacresol;

di G. ANTONIO VENTURI.

(*Giunta il 2 marzo 1901*).

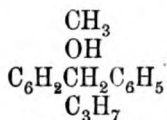
Fin dal 1871 Paternò (1), trattando l'anisolo con cloruro di benzile e tornitura di zinco, otteneva l'anisolo benzilato

$$C_7H_7 . C_6H_4OCH_3$$

Più tardi (2), collo stesso metodo, preparava il derivato benzilico del fenol, indi in collaborazione con Fileti (3) l'otteneva facendo agire sul fenol l'alcool benzilico in presenza di disidratanti.

Paternò e Mazzara (4) prepararono poi il paracresol benzilato e Mazzara in seguito riusciva ad ottenere oltre al timolbenzilato anche il timol bibenzilato (5).

Per accrescere il materiale dei derivati benzilici dei fenoli ho creduto opportuno preparare quelli del carvacrol e del metacresol i quali fanno oggetto di questa nota.

Benzilcarvacrol.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ OH \\ C_6H_2CH_2C_6H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix}$$

In un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere s'introdussero gr. 50 di carvacrol, gr. 36 d'alcool benzilico e gr. 120 di cloruro di zinco riscaldando per 6 ore circa a bagno d'olio a 150-160° agitando di frequente.

Dopo raffreddamento il prodotto della reazione venne trattato

(1) Gazz. Chim. It., I, p. 589.
(2) " " " II, p. 1.
(3) " " " V, p. 381.
(4) " " " VIII, p. 303.
(5) " " " XI, p. 346 e 433.

con acqua cloridrica, indi distillato in corrente di vapor d'acqua mantenendo il pallone della distillazione in un bagno d'olio riscaldato a 190-200°. L'olio distillato venne separato dalle prime porzioni e sottoposto a distillazione frazionata alla pressione di 5 cm., si ottenne così un liquido bollente a 235-240° e per purificarlo ulteriormente si lavò con potassa al 30 % nella quale rimase in gran parte indisciolto. La parte insolubile separata dal liquido alcalino, lavata e ridistillata nel vuoto è un liquido denso, quasi incolore, che per riscaldamento a 100° assume una tinta gialla. Questo liquido abbandonato a sè e mantenuto anche a lungo a qualche grado sotto zero non si è solidificato ma divenne così vischioso da poter capovolgere il recipiente.

All'analisi si ottennero i seguenti risultati:

I. Combustione — gr, 0,3211 di sostanza diedero gr. 0,9990 di CO_2 e gr. 0,2699 di H_2O.
II. Combustione — gr. 0,3625 di sostanza diedero gr. 1,1220 di CO_2 e gr. 0,2866 di H_2O.

Vale a dire, su 100 parti:

	I^a^	II^a^
Carbonio	84,85	84,41
Idrogeno	9,33	8,78

La teoria per la formola $C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\OH\\CH_2C_6H_3\\C_3H_7\end{matrix}$ richiederebbe su 100 parti:

Carbonio	85,00
Idrogeno	8,33

Il rendimento del carvacrol monobenzilato è circa del 50 %.

Mazzara (1) facendo agire il cloruro di benzile sul timolo in presenza di tornitura di zinco ottenne oltre al timolo mono-benzilato anche il derivato bibenzilato.

(1) Gazz. Chim. It. XI, p. 350.

Ho cercato quindi se nella precedente reazione, cioè se per l'azione di una molecola d'alcool benzilico sopra una di carvacrol si fosse ottenuto anche il carvacrol bibenzilato; ma tutti i residui delle distillazioni erano così resinosi da rendere impossibile l'estrazione di qualsiasi sostanza ricercabile.

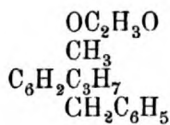
Nei liquidi distillati non si può ammettere la presenza di un carvacrol bisostituito per la temperatura di ebollizione compresa solo fra 235⁰ e 240⁰ sia per i risultati analitici che si scostano molto dalle cifre calcolate pel derivato bibenzilato, che sarebbero le seguenti:

Carbonio	90,00
Idrogeno	8,12

In seguito a queste osservazioni negative tentai di ottenerlo facendo agire due molecole di alcool benzilico sopra una di carvacrol operando come sopra.

Il prodotto che così si ottiene non si lascia affatto trasportare in corrente di vapor d'acqua soprariscaldato. Si tentò allora di purificarlo distillandolo ad alta temperatura nel vuoto ottenendo così un liquido denso dapprima fluorescente e giallastro, poi giallo bruno. Tenuto per un mese a bassa temperatura si mantanne inalterato. Pel suo aspetto fisico non ho creduto opportuno di fare sopra di esso ulteriori ricerche.

Benzilcarvacrolato di acetile.

$$C_6H_2\begin{cases}OC_2H_3O\\CH_3\\C_3H_7\\CH_2C_6H_5\end{cases}$$

Fu preparato in apparecchio a ricadere facendo agire un eccesso di cloruro di acetile sopra il benzilcarvacrol. Il prodotto della reazione venne purificato per ripetute distillazioni frazionate nel vuoto.

Questo derivato bolle attorno a 230⁰ a 3 cm. di pressione. È un liquido denso, oleoso, leggermente giallo. Anch'esso si mantiene liquido a bassa temperatura.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. Combustione — gr. 0,3279 di sostanza diedero gr. 0,9799 di CO_2 e gr. 0,2424 di H_2O.

II. Combustione — gr. 0,3312 di sostanza diedero gr. 0,9764 di CO_2 e gr. 0,2422 di H_2O.

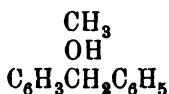
Vale a dire su 100 parti:

	I^a	II^a
Carbonio	81,50	80,95
Idrogeno	8,21	8,12

La teoria per la formola $C_6H_2\begin{matrix}OC_2H_3O\\CH_3\\C_3H_7\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$ richiederebbe su 100 parti:

Carbonio	80,85
Idrogeno	7,80

Benzilmetacresol.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OH\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Si trattarono gr. 50 di metacresol con gr. 50 di alcool benzilico e gr. 120 di cloruro di zinco, operando come pel benzilcarvacrol.

Il prodotto della reazione venne distillato dapprima in corrente di vapor d'acqua soprariscaldato e poscia rettificato nel vuoto dove distilla in gran parte a 240° alla pressione di 3 cm.

Il liquido così ottenuto si rapprese a bassa temperatura dopo parecchi giorni, in una massa cristallina che venne spremuta fra carta e poi cristallizzata un paio di volte dalla benzina. Si ottennero così dei cristalli aghiformi fusibili a 93-93°,5.

All'analisi si ottennero i seguenti risultati:

I. Combustione — gr. 0,4400 di sostanza diedero gr. 1,3681 di CO_2 e gr. 0,2864 di H_2O.

II. Combustione — gr. 0,3750 di sostanza diedero gr. 1,1600 di CO_2 e gr. 0,2414 di H_2O.

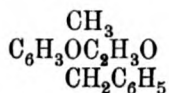
Vale a dire, su 100 parti:

	I^a^	II^a^
Carbonio	84,799	84,36
Idrogeno	7,23	7,15

Calcolato per la formola $C_{14}H_{14}O$:

Carbonio	84,84	%
Idrogeno	7,07	„

Benzilmetacresolato di acetile.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OC_2H_3O\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Questo derivato si preparò facendo agire un eccesso di cloruro di acetile sul metacresol benzilato, e per facilitare la reazione si unì all'apparecchio a ricadere un tubo pescante nel mercurio.

Il prodotto ottenuto, liberato dall'eccesso di cloruro di acetile, si agitò con acqua, dopo breve tempo la parte indisciolta si solidificò. La parte solida, separata dal liquido ed asciugata si purificò cristallizzandola un paio di volte dall'etere del petrolio, si ottennero così dei cristalli tabulari fusibili a 46°,5.

All'analisi si ottennero i risultati seguenti:

Gr. 0,3758 di sostanza, diedero gr. 1,1014 di CO_2 e gr. 0,2281 di H_2O.

Vale a dire su 100 parti:

Carbonio	79,93
Idrogeno	6,74

Calcolato per la formola $C_{16}H_{16}O_2$:

Carbonio	80,00
Idrogeno	6,66

Fra i diversi fenoli benzilati, ad eccezione del timolbibenzilato di Mazzara, il derivato benzilico del metacresol ha, secondo me, una certa importanza, perchè è il terzo che si presenta allo stato solido. Differisce però dagli altri due, cioè dal fenolbenzilato di Paternò e dal timolmonobenzilato di Mazzara perche, mentre esso ha il derivato acetilico fusibile a 46°,5 i derivati acetilici degli altri due sono liquidi anche fortemente raffreddati.

Parma. Istituto di Chimica Generale. Febbraio 1901.

Ancora sulla legge della conservazione del peso (esperienza di lezione);

nota di R. SALVADORI.

(*Giunta il 25 marzo 1901*).

In una mia nota precedente [1], per dimostrare che nelle reazioni chimiche anche quando esse lascierebbero supporre un aumento di materia pure il peso prima e dopo la reazione rimane costante, avevo proposto di far reagire l'acido nitrico sul rame entro un tubo chiuso: ma assai più conveniente allo scopo mi pare però di provocare entro un tubo chiuso la formazione dell'amalgama di ammonio.

Questa esperienza è assai più adatta in quanto che da piccola quantità di amalgama di sodio liquida si ottiene una massa densa, metallica, splendente che occupa in un momento tutto il tubo chiuso e che per l'aspetto stesso della sostanza, in relazione al suo volume, sembrerebbe dovesse essere assai più pesante di quello che realmente non sia, mentre il peso del tubo, che prima della rea-

[1] Questa Gazzetta Chim. It.

zione era quasi vuoto, non ha variato anche dopo essersi riempito di questa massa metallica.

L'esperienza si prepara e si eseguisce nel modo seguente: Si piega a V un tubo di vetro a pareti piuttosto resistenti della lunghezza di circa 30 cm. e largo poco più di un centimetro. Si chiudono alla soffieria le due estremità aperte, avendo prima praticato sulla parte superiore della curvatura un foro su cui si salda con la lampada un pezzo di tubo di vetro di calibro un poco più stretto del primo e lungo circa 8 cm. Si asciuga bene, e dentro ad una delle branche si introduce per circa cm. 2,5 di altezza dell'amalgama di sodio ottenuta facendo reagire un grammo di sodio con 130 di mercurio. Nell'altra branca si introduce un volume eguale di soluzione satura di cloruro ammonico. Si affila, tirando alla lampada, il tubetto superiore, e mettendolo in comunicazione con una pompa ad acqua, si pratica un certo vuoto entro il tubo; indi lo si chiude fondendo con un colpo di fiamma la parte affilata, lo si porta in lezione, lo si sospende sulla bilancia, si pesa e si nota il peso. Si capovolge poi il tubo in modo che le due sostanze si mescolino; immediatamente il mercurio si gonfia e in pochi secondi il tubo è tutto pieno della massa metallica lucente di amalgama di ammonio. Si torna a pesare per mostrare che nessuna alterazione è avvenuta.

Perchè l'esperienza riesca bene occorre che l'amalgama di sodio non ecceda dalle proporzioni date, in quanto che se è troppo densa non si può comodamente introdurre nell'apparecchio, e si svilupperebbe troppo idrogeno durante la reazione, se è troppo diluita non si ha un sufficiente aumento di volume. È bene preparare la esperienza solo poco tempo prima della lezione, e introdurre prima l'amalgama di sodio, pulire eventualmente le pareti del tubetto di vetro, e poi versare il cloruro ammonico nell'altra branca mediante un cannellino di gomma che vi arrivi fin dentro e che termina superiormente con un imbutino. Si fa il vuoto nel tubo perchè l'idrogeno che si sviluppa durante la reazione determinerebbe in esso una certa pressione la quale qualche volta impedisce addirittura la formazione della amalgama, e in ogni caso il completo aumento di volume. L'amalgama così ottenuta si può conservare entro il tubo chiuso per alcuni giorni, e se si riapre il tubo dopo che essa si è decomposta conviene farlo con una certa cautela perchè l'i-

drogeno e l' ammoniaca che si sviluppa in seguito, determinano entro il tubo una certa pressione.

Sassari. R. Istituto Tecnico. 19 Marzo 1901.

MEMORIE GIUNTE PER LA PUBBLICAZIONE

	Data d'arrivo
Bertini C. — Azione del sodio e dell'idrossilammina sopra i fenilidrazoni dell'etere cianacetico e sintesi dell'etere cianossalacetico	7 giugno 1901
Coppadoro A. — Influenza della separazione dello zolfo nella precipitazione dei sali di ferro	» » »
Mazzara G. e Guarnieri P. — Azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico	19 » »
Ortoleva G. — Azione del jodio sull'idrochinone in soluzione piridica.	23 » »

Prezzo di ogni fascicolo separato L. 4.

Anno XXXI, 1901. (Parte I) Fascicolo VI.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Prezzo di abbonamento L. 30 all'anno

Abbonamento per l'estero L. 34 all'anno

INDICE

Avvertenze: — 1°. Non si darà corso ad alcun reclamo per mancata recezione, che perverrà oltre il mese dalla pubblicazione del fascicolo al quale si riferisce; — 2°. Per dare corso alla richiesta di cambiamento d' indirizzo, occorre accompagnarvi la fascetta con la quale si riceve il fascicolo.

N. B. Al presente fascicolo é unito il Frontespizio ed Indice della parte I.

ROMA
presso
LA DIREZIONE DELLA «GAZZETTA CHIMICA»
Via Panisperna, 89.

Pubblicato il 27 [illegible] 1901.

ELENCO DEGLI ABBONATI

CHE HANNO PAGATO PEL 1901

44. R. Istituto Tecnico — Lecce.
45. R. Istituto Tecnico — Melfi.
46. Prof. Dario Gibertini — Parma.
47. Lab.° di Chimica Farmaceutica — Pavia.

MEMORIE GIUNTE PER LA PUBBLICAZIONE

	Data d'arrivo		
Betti M. — Azione delle basi aldeide-ammoniche sui naftoli	26	giugno	1901
Betti M. — Siutesi di derivati αnalfalazonici . . .	»	»	»
Antony e Macrì — Sulle cause che determinano la colorazione bruna del solfuro ammonico in presenza di un sale di nichel	29	»	»
Antony e Di Nola — La determinazione del potere calorifico dei combustibili	»	»	»
Antony — Determinazione dello zolfo e del fosforo nei prodotti sidernagici	»	»	»
Angelico e Calvello — Sopra i βnitrosopirroli . .	4	luglio	»
Angelico e Fanara — Ricerche sull'acido nitroidrossilammico	»	»	»
Spica M. — Ricerca della saccarina sotto il punto di vista bromotologico e farmaceutico a mezzo di nuove reazioni	»	»	»

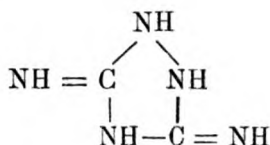
Stampato nella Tipografia « Lo Statuto »
Palermo — via Monteleone, 23.

Ricerche sul Guanazolo;

di G. PELLIZZARI e C. RONCAGLIOLO.

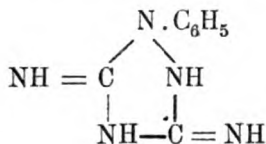
(*Giunta l' 11 marzo 1901*)

Per l'azione della cianamide sul cloridrato di idrazina fu ottenuto da uno di noi il guanazolo al quale venne assegnata la seguente formula di costituzione:

```
              NH
             /  \
   NH = C      NH
           |        |
          NH—C = NH
```

Numerosi derivati alchilici si ottennero con metodo analogo: così, facendo agire sulla diciandiamide i cloridrati delle idrazine primarie, si ebbero i derivati monosostituiti e colle secondarie simmetriche i derivati bisostituiti [1]. Allo scopo di confermare la formula ammessa ed accrescere la conoscenza di questo gruppo di sostanze, le quali altro non formano che un capitolo dei derivati del triazolo, abbiamo intraprese diverse ricerche che esporremo in questa memoria, dividendola per maggiore chiarezza in tre parti differenti.

I. Parte

Sul Fenilguanazolo

```
              N.C6H5
             /  \
   NH = C      NH
           |        |
          NH—C = NH
```

Il fenilguanazolo fu la prima sostanza ottenuta appartenente a questa serie. Oltre che per mezzo della diciandiamide fu prepa-

(1) Pellizzari, Gazz. chim. ital. 1891, p. II, 141 e 1894, p. I, 481.

rato con altri tre metodi, i quali se non sono raccomandabili per il poco rendimento che danno, servirono però a interpretare il meccanismo della reazione colla diciandiamide e a stabilire la costituzione del prodotto.

Per la discussione in proposito rimandiamo alla memoria del 1891; ricordiamo solo che il fenilguanazolo è una sostanza bianca fusibile a 175^0, molto solubile nell'alcool, discretamente nel cloroformio, poco nell'etere e nella benzina. Nell 'acqua si scioglie facilmente ma si separa per aggiunta di potassa o di soda concentrata. Reagisce neutro alle carte e cogli acidi forma dei sali ben cristallizzati.

Questo prodotto per la sua facile preparazione e per gli altri suoi caratteri ci sembrò il più adatto per studiare le proprietà del nucleo guanazolico.

Monoacetilfenilguanazolo

$C_8N_5H_8(COCH_3), 2H_2O$

gr. 4 di fenilguanazolo ben triturato furono trattati a freddo con 10 cc. di anidride acetica. La sostanza agitata col liquido si scioglie facilmente e dopo poco la soluzione si rapprende in un magma cristallino. Siccome nella reazione si sviluppa un po' di calore si procurò di tenere raffreddato il pallone con acqua fresca, perchè l'azione dell'anidride acetica non fosse troppo energica. Il prodotto filtrato e lavato con un pò d'etere si presentava come polvere bianca e pesava gr. 5. Il liquido aceto-etereo non conteneva che tracce di sostanza disciolta. Il prodotto fu cristallizzato prima dall'alcool eppoi dall'acqua impiegando un po' di carbone animale: così si ebbe in bellissimi prismi allungati e piatti di uno a due centimetri fusibili a 244^0.

Gr. 0,892 di sostanza secca all' aria perderono a 100^0 gr. 0, 130 di acqua.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{11}N_5O, 2H^2O$
H^2O =	14,57	14,22

Gr. 0,2732 di sostanza seccata a 100^0 dettero gr. 0, 5512 di anidride carbonica e gr. 0,1284 di acqua.

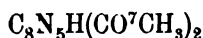
Gr. 0,218 della stessa sostanza dettero 58,3 cc. di Azoto a 13°,5 e 760 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}N_5O$
C =	55,02	55,29
H =	5,22	5,06
N =	32,45	32,25

Il monoacetilfenilguanazolo a lungo andare perde anche alla temperatura ordinaria l'acqua di cristallizzazione e i cristalli diventano opachi: è discretamente solubile a caldo nell'acqua e nell'alcool poco a freddo; è quasi insolubile nell'etere; si saponifica facilmente tanto colle basi come cogli acidi.

Diacetilfenilguanazolo

$C_8N_5H(CO^7CH_3)_2$

Si ottiene per azione dell'anidride acetica a caldo sul derivato precedente oppure direttamente sul fenilguanazolo: gr. 5 di fenilguanazolo furono sciolti a caldo in 20 c. c. di anidride acetica e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa un quarto d'ora. Per raffreddamento si depose una sostanza cristallizzata bianca che raccolta e lavata con etere pesava gr. 3,5: una parte del prodotto rimasto nell'acque madri si riottenne per concentrazione del liquido. Il diacetilfenilguanazolo così ottenuto, purificato dall'alcool si ebbe in piccoli cristalli bianchi, mentre nell'acqua si ha in bei prismetti bianchi trasparenti fusibili a 212°.

Gr. 0,262 di sostanza dettero gr. 0,5362 di anidride carbonica e gr. 0,121 di acqua.

Gr. 0,2082 di sostanza dettero 47,1 c. c. di azoto a 13° e 760 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	55,81	55,59
H =	5,13	5,01
N =	27,10	27,02

Il diacetilfenilguanazolo è assai solubile nell'alcool e poco nell'acqua: cristallizzato dall'acido acetico molto diluito si può ottenere in aghi setacei che contengono quattro molecole di acqua, che perdono facilmente a 100° o sull'acido solforico.

Gr. 0,6995 di sostanza in aghi setacei persero a 100° gr. 0,1486 di acqua.

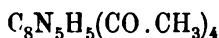
Gr. 0,719 di sostanza persero sull'acido solforico gr. 0,156 di acqua.

	trovato per %	calcolato per $C_{12}H_{13}N_5O_2, 4H_2O$
H_2O =	21,24 — 21,69	21,88

Questo diacetilfenilguanazolo idrato, cristallizzato dall'acqua si ottiene nei soliti prismetti trasparenti anidri fs. a 212°.

Il diacetilfenilguanazolo bollito con acido cloridrico diluito perde acido acetico e dà cloridrato di fenilguanazolo.

Tetracetilfenilguanazolo

$$C_8N_5H_5(CO.CH_3)_4$$

Si ottiene sciogliendo il derivato diacetilico in non molta anidride acetica e facendo bollire la soluzione a ricadere per circa due ore: dopo raffreddamento si aggiunge un po' d'alcool ed allora si separa il derivato tetracetilico in piccoli aghetti fusibili a 157°. Cristallizzato dall'acqua perde subito due residui acetilici e si ottiene il prodotto precedente; più lentamente avviene la parziale saponificazione coll'alcool: anche all'aria umida perde acido acetico e quindi la cosa migliore è di non cristallizzarlo e seccarlo sulla calce.

Gr. 0,224 di sostanza dettero 39 c.c. di azoto a 15° e 760 mm.

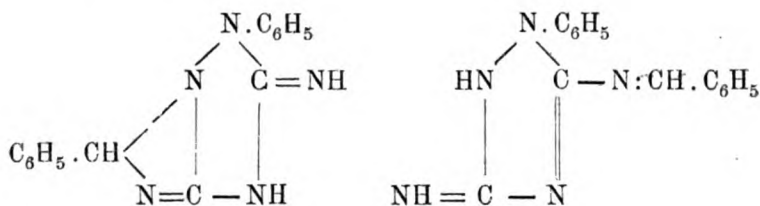
Gr. 0,220 di sostanza dettero 38,5 c.c. di azoto a 15° e 752 mm.

	trovato per %	calcolato
N =	20,60 — 20,58	20,40

L'azione dell'anidride acetica dimostra che nel fenilguanazolo ci sono quattro atomi di idrogeno sostituibili, due in modo stabile,

gli altri due meno stabilmente. La formazione di questi derivati si spiega tanto colla formula imidica come con quella amidica.

Benzilidenfenilguanazolo

L'azione dell'aldeide sul fenilguanazolo presentava un certo interesse, giacchè se per una molecola della base avessero reagito due molecole di aldeide si poteva arguire che almeno in questo caso il fenilguanazolo agisse nella forma tautomerica amidica di fenildiamidotriazolo. Invece l'esperienza fatta coll'aldeide benzoica dimostrò che si lega un solo residuo benzilidenico e quindi è più logico ammettere la solita forma imidica colla sostituzione di due atomi d'idrogeno appartenenti a due atomi di azoto, se non si vuole ammettere che la base abbia agito in una forma mista imidoamidica. I due casi possono per esempio essere rappresentati dalle seguenti formole:

gr. 2 di fenilguanazolo sciolti in 20 c. c. di alcool caldo furono trattati con gr. 2,34 di aldeide benzoica (2 mol.). Lasciata la soluzione in riposo dopo un'ora cominciò a separarsi una sostanza cristallina in sottili aghi e dopo 18 ore il prodotto raccolto era gr. 2,85 (la quantità calcolata per il derivato monobenzilidenico era gr. 2, 95). Nelle acque madri rimase pochissimo prodotto e tutto l'eccesso di aldeide benzoica. Il monobenzilidenfenilguanazolo cristallizzato dall'alcool fonde a 228°.

Gr. 0, 2084 di sostanza dettero 48,4 c. c. d'azoto a 28° e 756 mm.

Gr. 0, 1930 di sostanza dettero 44,8 c. c. d'azoto a 26° e 751 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{13}N_5$
N =	26,19 — 26,17	26,61

Per il derivato dibenzilidenico si calcola 19,88 per °/₀ d'azoto. È insolubile nell'acqua; poco solubile anche a caldo nell'alcool nell'etere nella benzina e nel cloroformio. A freddo con acidi minerali anche molto diluiti si decompone con separazione immediata di aldeide benzoica e formazione del relativo sale di fenilguanazolo che rimane disciolto.

Nitrosofenilguanazolo

$C_6H_5 . C_2N_5H_3 . NO$

Se il fenilguanazolo si scioglie nell'acqua acidulata con acido solforico e quindi si aggiunge la quantità calcolata di nitrito potassico si separa subito un prodotto polverulento giallo aranciato che ha tutti i caratteri di un derivato nitroso. Esso però lasciato umido si altera un poco ed è perciò che all'analisi dà dei valori assai vicini, ma poco esatti, per il mononitrosofenilguanazolo.

La preparazione assai meglio si affettua adoperando il nitrito d'amile in soluzione alcoolica: gr. 1 di fenilguanazolo sciolti in circa 15 c. c. di alcool furono trattati con gr. 0,7 di nitrito d'amile (1 mol.). La soluzione lasciata a sè per 4 ore cominciò a deporre una polvere gialla che aumenta sensibilmente fino al giorno dopo. Raccolta, lavata con alcool e seccata nel vuoto fondeva indecisamente verso 245°.

Gr. 0,1675 di sostanza dettero 59,3 c. c. d'azoto a 25° e 759 mm.

	trovato per °/₀	calcolato per $C_8H_8N_6O$
N =	40,90	41,17

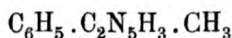
Un'altra preparazione fu fatta nelle stesse condizioni colla differenza che fu aggiunto un eccesso di nitrito d'amile e cioè gr. 3 corrispondenti a 4 mol. per ogni molecola di base. Si ottenne la solita polvere gialla aranciata fs. a 247°.

Gr. 0,161 di sostanza seccata nel vuoto dettero c. c. di azoto a 27° e 762 mm.

	trovato per °/₀	calcolato
N =	41,44	41,17

Il mononitrosofenilguanazolo è dunque il solo derivato che si ottiene anche con eccesso di reattivo. È un prodotto instabile nell'acqua e poco solubile anche nell'alcool. Non ci fu possibile cristallizzarlo perchè a caldo in soluzione finisce per alterarsi. Con acido solforico e fenolo dà marcatissima la reazione di Liebermann caratteristica per i nitroso derivati.

Fenilmetilguanazolo

$C_6H_5 . C_2N_5H_3 . CH_3$

Il fenilguanazolo fu fatto agire coll'ioduro di metile in quantità equimolecolari: gr. 5 di fenilguanazolo furono sciolti in 20 c. c. di alcool metilico a cui si aggiunsero gr. 3 di ioduro di metile e la soluzione in vaso chiuso fu scaldata a 100^0 per tre ore. Aperto il tubo ed evaporata la soluzione a b. m., il residuo fu cristallizzato ripetute volte dall'acqua e si ottennero degli aghi ancora un pò giallini fs. a 258^0 e che furono riconosciuti per *Iodidrato di fenilmetilguanazolo* $C_6H_5 . C_2N_5H_3 . CH_3, IH$.

Gr. 0,171 di sostanza nella determinazione dell'iodio col metodo di Volhard consumarono 5,3 c. c. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondenti a gr. 0,06731 di iodio.

	trovato per %	calcolato
I =	39,36	40,06

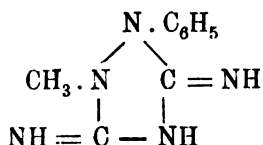
Questo iodidrato trattato colla potassa concentrata separò la base che fu raccolta e cristallizzata da poca acqua.

Gr. 0,1473 di sostanza dettero 45 c. c. di azoto a 17^0 e 758 mm.

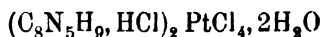
	trovato per %	calcolato per $C_9N_5H_{11}$
N =	36,77	37,03

Il fenilmetilguanazolo ottenuto fonde a 208^0 con decomposizione e si mostrò in tutte le sue proprietà identico a quello ottenuto da uno di noi colla diciandiamide e il cloridrato dell' idrazometilfe-

nile (¹). Questo fatto, il quale serve ad assegnare al prodotto ottenuto una formula di costituzione sicura

$$
\begin{array}{ccc}
 & N\,.\,C_6H_5 & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
CH_3\,.\,N & & C = NH \\
| & & | \\
NH = C & - & NH
\end{array}
$$

ci dice inoltre che il fenilguanazolo almeno in questa reazione agisce nelle forma indicata che noi abbiano preferito fin dapprincipio, piuttosto che in quella amidica, la quale non avrebbe potuto condurre colla metilazione ad un prodotto eguale a quello ottenuto coll'idrazometilfenile.

Cloroplatinato di fenilguanazolo

$$(C_8N_5H_9, HCl)_2\,PtCl_4, 2H_2O$$

Fu già descritto in poche parole nella prima nota (²) ed analizzato allo stato secco. Fu ripreparato per studiarlo più attentamente in riguardo alla reazione di Anderson.

Ottenuto da una soluzione concentrata di fenilguanazolo nell'acido cloridrico e cloruro platinico, venne poi cristallizzato dall'acido cloridrico di media concentrazione e si ebbe così in lunghi aghetti lamellari giallo-aranciati. Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione che perde a 100°.

Gr. 1,119 di sostanza seccata all'aria persero gr. 0,545 di acqua.

Gr. 0, 398 di sostanza seccata all'aria dettero g. 0, 0975 di platino.

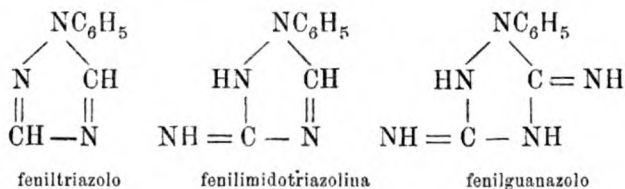
E su 100 parti:

	trovato	calc. p. $(C_8H_9N_5.HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
H_2O =	4,87	4,52
Pt =	24,42	24,45

(¹) Gazz. chim. ital. 1894, p. I, 489.
(²) Gazz. chim. it. 1891, p. II, 141.

Questo cloroplatinato si scioglie facilmente nell'acqua, ma la soluzione bollita per molto tempo non perde due molecole di acido cloridrico come i cloroplatinati delle basi triazoliche, si ha invece annerimento per riduzione di platino. Non ha un punto di fusione determinato, ma annerisce lentamente. Una certa quantità scaldata a 170° per diverse ore non perse di peso, soltanto a 180° per una giornata perse circa 12 p. $^0/_0$ di peso. Si potè verificare però che la diminuzione di peso non era dovuta a perdita di solo acido cloridrico ma a più profonda decomposizione di una parte di esso. Infatti il prodotto era annerito e da esso con acido cloridrico si potè estrarre quella parte di cloroplatinato che ancora non si era alterato.

Se si confrontano le formule:

```
   NC6H5               NC6H5                 NC6H5
   /   \               /   \                 /   \
  N     CH           HN     CH             HN     C = NH
  ||    ||            |     ||              |     |
  CH —N          NH = C  —  N          NH = C  —  NH

fenilitriazolo    fenilimidotriazolina     fenilguanazolo
```

si vede come il comportamento dei loro cloroplatinati in riguardo alla reazione di Anderson stia in relazione colla costituzione. Infatti il cloroplatinato di feniltriazolo [1] perde facilmente due molecole di acido cloridrico coll' acqua e quattro col calore, quello della fenilimidotriazolina [2] che ha un solo doppio legame nel nucleo ne perde due molecole ma con un po' più di difficoltà; infine il fenilguanazolo dove non si hanno più doppi legami e che rappresenta perciò un derivato del tetraidrotriazolo dà un cloroplatinato che non mostra più la reazione di Anderson.

II. Parte.

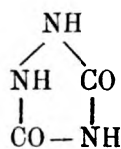
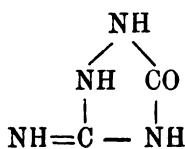
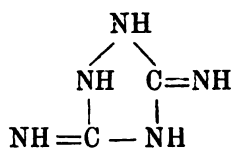
Sull'imidurazolo

Il guanazolo e l'urazolo sono due sostanze dello stesso tipo, benchè di proprietà molto differenti. Essi derivano dallo stesso nucleo

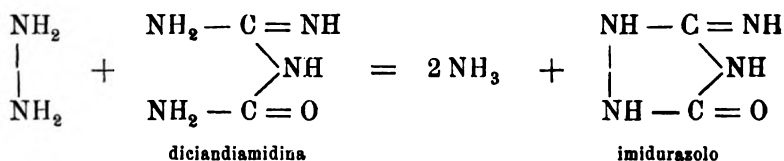
[1] Andreucci, Ricerche eseguite nell'Istituto chimico di Roma, 1891.

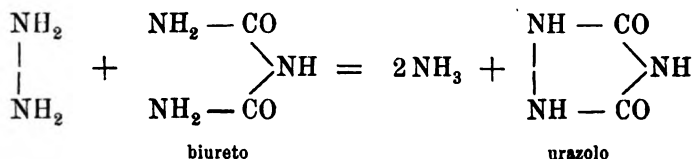
[2] Cuneo, Gazz. chim. it. XXIX, p. I, 12.

pentagonale a tre atomi di azoto e due di carbonio, ma differiscono inquantochè nell'urazolo vi sono due carbonili (C : O), mentre nel guanazolo si hanno due carboimidili (C : NH). Come è noto l'urazolo può derivarsi da due molecole di urea e una di idrazina ed ha funzione di acido; la formazione del guanazolo invece deriva da due molecole di guanidina e una di idrazina e il prodotto ha caratteri basici.

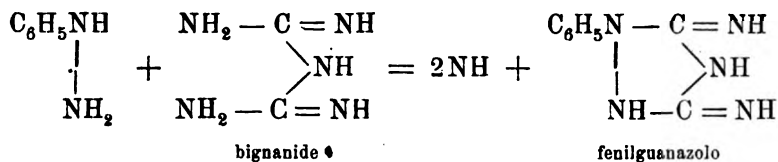
Era interessante conoscere un composto intermedio che corrispondesse in parte al guanazolo e in parte all'urazolo, che avesse cioè un carbimidile e un carbonile o in altri termini che risultasse dalla condensazione di una molecola di guanidina, una di urea e una di idrazina.

```
      NH                  NH                    NH
     /  \                /  \                  /  \
   NH    CO            NH    CO              NH    C=NH
   |     |             |     |               |     |
   CO — NH        NH=C  —  NH           NH=C  —  NH

   urazolo           imidurazolo            guanazolo
```

A questo nuovo composto a cui spetta il nome di imidurazolo si sono rivolte le nostre ricerche e siamo riusciti ad ottenerlo con due metodi differenti, i quali ci dànno ragione della sua costituzione. L'uno consiste nell'azione del cloridrato di diciandiamidina sul monocloridrato di idrazina.

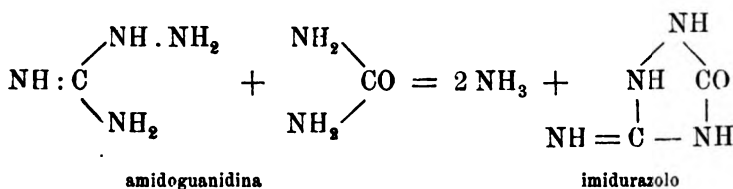
```
NH2        NH2 — C = NH                      NH — C = NH
 |                  \                         |        \
 |    +              NH   =   2 NH3   +       |         NH
 |                  /                         |        /
NH2        NH2 — C = O                       NH — C = O

           diciandiamidina                   imidurazolo
```

e questo modo di formazione può paragonarsi perfettamente a quello dell'urazolo (l. c.) coi sali di idrazina e il biureto.

```
NH2        NH2 — CO                        NH — CO
 |                 \                        |      \
 |    +             NH   =   2 NH3   +      |       NH
 |                 /                        |      /
NH2        NH2 — CO                        NH — CO

           biureto                         urazolo
```

come anche può paragonarsi alla formazione del fenilguanazolo col cloridrato di fenilidrazina e la biguanide [1].

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad | \\ NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 - C = NH \\ \qquad\quad \rangle NH \\ NH_2 - C = NH \end{array} = 2NH + \begin{array}{l} C_6H_5N - C = NH \\ \quad | \qquad \rangle NH \\ NH - C = NH \end{array}$$

bignanide — fenilguanazolo

L'altro metodo di preparazione dell'imidurazolo consiste nel fare agire l'urea sopra il cloridrato di amidoguanidina; ossia si prende il prodotto che rappresenta già il derivato di una molecola di idrazina e di una di guanidina e si chiude il nucleo per mezzo dell' urea.

$$NH:C\begin{array}{l} \diagup NH.NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \diagdown \\ NH_2 \diagup \end{array} CO = 2NH_3 + \begin{array}{c} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad CO \\ | \qquad | \\ NH = C - NH \end{array}$$

amidoguanidina — imidurazolo

Fra le due preparazioni la più pratica è la prima perchè dà maggior quantità di prodotto più facilmente purificabile e si compie con sostanze che sono più alla mano. Un altro modo di formazione potrebbe esser dato dall'azione della semicarbazide sulla guanidina, ma non fu tentato giacchè in altre reazioni consimili abbiamo visto che la guanidina si presta poco.

Azione del cloridrato di diciandiamidina
sopra il monocloridrato di idrazina.

Gr. 10 di monocloridrato di idrazina e gr. 20, 21 di cloridrato di diciandiamidina (quantità equimolecolari) mescolati intimamente furono fatti reagire in un palloncino scaldato a bagno di acido solforico. A 50^0, segnati da un termometro immerso nella miscela, si ha una parziale fusione; a 140^0 la massa completamente

(1) Pellizzari, Gazzetta chim. ital.

liquida gonfia considerevolmente per forte sviluppo di ammoniaca e nello stesso tempo per spontaneo riscaldamento dovuto alla reazione il termometro sale rapidamente verso 210°. A questo punto la massa fusa si solidificò e la temperatura ridiscese lentamente a 150° benchè si fosse ripreso a scaldare il palloncino: il riscaldamento fu seguitato a 150°-160° per circa mezz'ora e si osservò durante questo tempo un continuato sviluppo d'ammoniaca.

La massa fusa raffreddata è di colore bianco, d'aspetto cristallino. Trattata con acqua bollente si scioglie bene ad eccezione di una certa porzione polverulenta che descriveremo nella III parte di questo lavoro col nome di *imidurazo-imidurazolo.*

La soluzione limpida, leggermente gialla, di reazione acida alle carte, concentrata a poco volume, depone una discreta quantità di sostanza di colore giallognolo in piccole masse globulari dure. Dalle acque madri per ulteriore concentrazione si ricavò ancora un po' dello stesso prodotto misto a cloruro ammonico e seguitando a concentrare si separò soltanto del sale ammonico. La sostanza ottenuta venne cristallizzata diverse volte dall'acqua leggermente acidulata con acido acetico e si ottenne purissima in piccoli cristalli aghiformi bianchi fusibili a 285°. Essa è l'imidurazolo come lo dimostrano le seguenti analisi.

Gr. 0,3579 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,3105 di anidride carbonica e gr. 0,1291 di acqua.

Gr. 0,1133 di sostanza dettero 56,4 c.c. d'azoto a 28° e 758 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_2N_4H_4O$
C =	23,96	24,00
H =	3,98	4,00
N =	56,27	56,00

Azione dell'urea sopra il cloridrato di amidoguanidina.

Gr. 3 di urea e gr. 7, 30 di cloridrato di amidoguanidina mescolati intimamente furono fatti reagire in un palloncino scaldato a bagno di acido solforico.

A 80° la miscela presenta dei punti fusi con leggero sviluppo di

ammoniaca che a 140° si fa più forte e a 160° la massa è completamente fusa, spumeggiante per la molta ammoniaca che si sviluppa. A questo punto si cessò di riscaldare e a misura che la massa fusa si raffreddava diventava vischiosa e in ultimo rimase solida, dura, gialliccia. Si scioglie completamente nell'acqua e per riottenerla cristallizzata si acidulò leggermente con acido acetico e si concentrò e così si ottenne l'*imidurazolo* nei soliti cristallini riuniti in aggregati sferici un po' giallognoli: le acque madri concentrate dettero ancora un po' di prodotto misto a cloruro ammonico. L' imidurazolo così ottenuto fu purificato cristallizandolo dall'acqua e decolorandolo col carbone animale e si ebbe in aghetti bianchi fs. 285° e corrispondenti in ogni loro proprietà a quelli ottenuti colla diciandiamidina.

Gr. 0,2462 di sostanza dettero gr. 0, 220 di anidride carbonica e gr. 0,0886 di acqua.

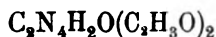
Gr. 0,1271 di sostanza dettero 50 c. c. d'azoto a 16° e 761 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	24,37	24,00
H =	3,99	4,00
N =	55,83	56,00

L'imidurazolo è discretamente solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, nell'etere, nel solfuro di carbonio e nella benzina. Per la sua costituzione intermedia, come si è detto, fra l' urazolo e il guanazolo mostra leggere proprietà acide e basiche, perciò si scioglie facilmente nei liquidi alcalini e negli acidi minerali anche diluiti, ma nè colle basi nè cogli acidi forma dei sali ben definiti. Riduce il nitrato d' argento ammoniacale e dà col cloruro ferrico una colorazione rossa come fanno l'urazolo e il guanazolo.

Diacetilimidurazolo

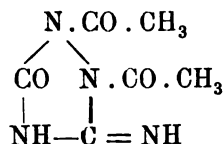
$$C_2N_4H_2O(C_2H_3O)_2$$

L'imidurazolo trattato a caldo con un eccesso di anidride acetica lentamente si scioglie e facendo bollire la soluzione per circa

mezz'ora si separa una sostanza solida che è il derivato diacetilico. Raccolto alla pompa e lavato coll'alcool fu poi seccato a 100°. A 300° non è ancor fuso, ma fonde scaldato sulla lamina di platino. È facilmente solubile nell'alcool bollente da cui cristallizza in piccoli aghi setacei.

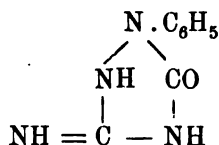
Gr. 0,1292 di sostanza dettero 33,4 c. c. d'azoto a 11° e 744 mm.

	trovato per °/₀	calc. per $C_2N_4H_2O(C_2H_3O)_2$
N =	30,39	30,43

Riguardo alla sua costituzione, considerando che gli idrogeni sostituibili coll'anidride acetica sono soltanto due è logico ammettere che siano quelli del residuo idrazinico, il quale rappresenta certamente la parte più basica della molecola e perciò verrebbe rappresentato dalla seguente formula:

```
    N.CO.CH3
   /  \
 CO    N.CO.CH3
 |     |
 NH—C = NH
```

ciò inoltre sta in relazione col fatto constatato dal Dott. Cuneo ([1]) che l' urazolo dà esso pure un derivato diacetilico nel quale i due acetili si trovano appunto nel residuo idrazinico. Il diacetilimidurazolo si scioglie nell' acqua calda e per prolungata ebollizione si saponifica sviluppando acido acetico.

Fenilimidurazolo.

```
          N.C6H5
         /  \
       NH    CO
       |     |
 NH = C  —  NH
```

Siccome dell' urazolo e del guanazolo si conoscono parecchi derivati e specialmente quelli fenilici furono i più studiati perchè pri-

([1]) Annali di chim. e farmacologia XXV.

mi ad essere stati ottenuti, così per completare il quadro di questi composti onde meglio ne trasparisca l'analogia e le relazioni sì per le proprietà come per i metodi di formazione, ci parve utile di ottenere anche il fenilimidurazolo.

Le reazioni colle quali si potè arrivare al composto cercato sono le seguenti che descriveremo mano a mano.

Azione dell' urea sul cloridrato di fenilamidoguanidina.

Gr. 8 di urea e gr. 12 di cloridrato di fenilamidoguanidina (anilguanidina Gazz. chim. ital. 1891), furono polverizzati e mescolati intimamente, quindi la miscela indrodotta in un palloncino venne scaldata a bagno di acido solforico. La massa assunse dapprima una colorazione rossastra: a 100° era fusa completamente con leggero sviluppo d' ammoniaca, aumentando la temperatura gradatamente a 160° la colorazione era rosso bruna e quantunque lo sviluppo d'ammoniaca fosse abbondantissimo purnonostante si arrivò fino a 200° e si mantenne così per circa un' ora. Così lo sviluppo d'ammoniaca andò diminuendo e il colore del prodotto prima molto scuro si fece più chiaro. Per raffreddamento rimase una massa vetrosa e da essa si estrasse il fenilimidurazolo mediante l' acqua bollente, nella quale è discretamente solubile. Fu purificato con ripetute cristallizzazioni dall' acqua e in tal modo si ottenne in cristalli minuti aghiformi, bianchi, lucenti, fusibili a 272°.

Gr. 0, 218 di sostanza dettero gr. 0, 438 di anidride carbonica e gr. 0,102 di acqua.

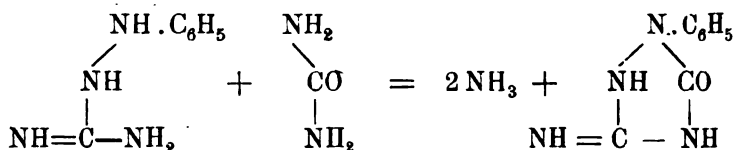
Gr. 0,178 di sostanza dettero 49 c. c. di azoto a 22° e 754 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	54,56	54,54
H =	5,10	4,54
N =	31,78	31,81

La reazione avvenuta può esprimersi col seguente schema, il quale ci dà ragione della formula ammessa, cosa che facciamo no-

tare, giacchè può esistere un fenilimidurazolo isomerico per scambiata posizione dei gruppi carbonile e carbimidile.

$$\begin{array}{c} NH.C_6H_5 \\ / \\ NH \\ | \\ NH{=}C{-}NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} NH_2 \\ \backslash \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} = 2NH_3 + \begin{array}{c} N..C_6H_5 \\ / \quad \backslash \\ NH \quad CO \\ | \quad\quad | \\ NH = C - NH \end{array}$$

Il fenilimidurazolo è discretamente solubile nell' acqua a caldo, poco a freddo, pure poco nell' alcool ed è insolubile nella benzina, nel cloroformio e nella ligroina. La soluzione acquosa reagisce leggermente acida alle carte di tornasole. Le proprietà acide del fenilimidurazolo sono del resto abbastanza manifeste, giacchè si scioglie nella potassa e riprecipita cogli acidi.

Il sale argentico $C_6H_5C_2N_4OH_2Ag$ fu ottenuto sciogliendo il fenilimidurazolo in acqua calda acidulata con acido nitrico, ed aggiungendo il nitrato d' argento. Per raffreddamento si separò il sale in cristallini lucidi trasparenti che furono raccolti e asciugati fra carta senza lavarli coll'acqua, altrimenti si alterano.

Gr. 0, 615 di sale argentico seccato a 100° dettero gr. 0, 234 di argento.

	trovato per %	calcolato
Ag =	38,04	38,16

Coll'ammoniaca il fenilimidurazolo non forma un sale stabile, ma è certo che in esso è molto più solubile che nell'acqua. Come l'imidurazolo mostra esso anche proprietà leggermente basiche.

Cloridrato di fenilimidurazolo $C_6H_5C_2N_4H_3O, HCl, H_2O$. Nell'acido cloridrico diluito e caldo il fenilimidurazolo si scioglie facilmente ma per raffreddamento cristallizza inalterato. Se invece si adopra l'acido cloridrico concentrato, allora si ottengono dei cristalli bianchi aghiformi di cloridrato. Essi vennero raccolti lavati con acido cloridrico concentrato e seccati sulla calce.

Gr. 0,120 di sostanza col metodo di Volhard consumarono 5,2 c.c. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d' argento, corrispondenti a grammi 0,01846 di cloro.

	trovato per %	calcolato
Cl =	15,38	15,40

La determinazione quantitativa dell'acqua non potè farsi direttamente perchè nella stufa oltre l'acqua va via lentamente anche l'acido cloridrico.

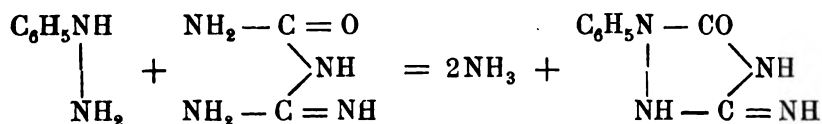
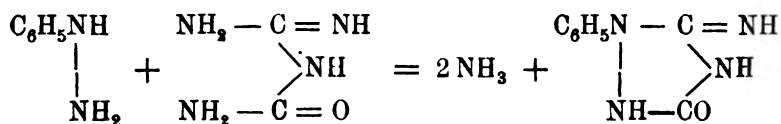
La dissociazione del cloridrato si compie del resto rapidamente coll'acqua ed è perciò che bisogna lavarlo con acido cloridrico concentrato.

Azione della diciandiamidina sulla fenilidrazina.

Un altro modo per ottenere il fenilimidurazolo consiste nel fare agire la diciandiamidina sulla fenilidrazina analogamente a quanto si fece per ottenere l'imidurazolo. In questo caso però la reazione poteva avvenire coi due seguenti schemi:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2-C=O \\ \quad \searrow NH \\ NH_2-C=NH \end{matrix} = 2NH_3 + \begin{matrix} C_6H_5N-CO \\ | \quad \searrow NH \\ NH-C=NH \end{matrix}$$

oppure:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2-C=NH \\ \quad \searrow NH \\ NH_2-C=O \end{matrix} = 2NH_3 + \begin{matrix} C_6H_5N-C=NH \\ | \quad \searrow NH \\ NH-CO \end{matrix}$$

Nel primo caso si doveva ottenere un prodotto eguale a quello ottenuto nella reazione precedente descritta, nel secondo caso si sarebbe ottenuto un isomero.

Gr. 4 di cloridrato di fenilidrazina e gr. 6 di cloridrato di diciandiamidina mescolati intimamente e indrodotti in una bevuta furono scaldati nel solito modo. La massa comincia a fondere a 130° e a 180° la reazione si manifesta con forte sviluppo d'ammoniaca; si continuò a scaldare gradatamente fino a 220° e si mantenne quella temperatura circa per un quarto d'ora. Il prodotto raffreddato è duro, fragile, di color giallognolo; fu sciolto nell'ac-

qua calda da cui si separò come prima cristallizzazione un po' di cloridrato di fenilidrazina che non aveva preso parte alla reazione: il liquido concentrato dette poi il fenilimidurazolo nei soliti bei aghetti bianchi, i quali purificati con una nuova cristallizzazione dall'acqua e con un po' di carbone animale fondevano a 272° e si mostrarono in tutto eguali a quelli ottenuti dalla fenilamidoguanidina e urea.

Gr. 0,3571 di sostanza dettero gr. 0,7133 di anidride carbonica e gr. 0,1464 di acqua.

Gr. 0,1025 di sostanza dettero 28,2 c. c. di azoto a 26° e 759 mm.

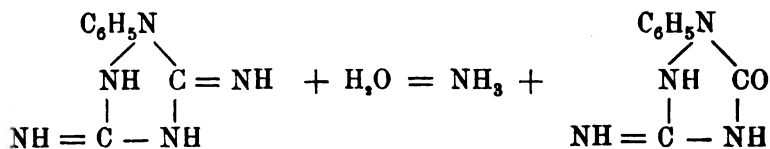
E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	54,49	54,54
H =	4,55	4,54
N =	31,34	31,81

Nel prodotto ottenuto dalla reazione abbiamo cercato con ogni cura se insieme al fenilimidurazolo conosciuto non vi fosse, anche in piccola quantità, l'altro isomero, ma non ci fu dato rintracciarlo. Per ottenerlo abbiamo tentata la reazione fra il cloridrato di guanidina e la fenilsemicarbazide ma i due prodotti non reagiscono. Una reazione che non abbiamo tentata ma che darebbe maggiori speranze di un favorevole risultato sarebbe l'azione dell'urea sull'amidofenilguanidina [1] isomera della fenilamidoguanidina.

Azione della potassa sul fenilguanazolo.

Un terzo modo di ottenere ii fenilimidurazolo consiste nel fare agire la potassa sul fenilguanazolo in autoclave. La reazione si compie secondo la seguente equazione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad C = NH \\ | \qquad | \\ NH = C - NH \end{array} + H_2O = NH_3 + \begin{array}{c} C_6H_5N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad CO \\ | \qquad | \\ NH = C - NH \end{array}$$

(1) Gazz. chim. ital., t. XXVI, parte II, 1896. p. 179.

Anche in questo caso avrebbesi potuto ottenere l'altro isomero, perchè la potassa poteva agire tanto sull'uno come sull'altro carboimidile. Il prodotto ottenuto fu sempre lo stesso ed identico al solito fenilimidurazolo già ottenuto. Abbiamo anche tentato se per un'ulteriore azione della potassa sul fenilimidurazolo si poteva trasformare l'altro carbimidile in carbonile ed arrivare così al fenilurazolo, ma abbiamo avuto invece una profonda rottura della molecola.

Il fenilguanazolo è una sostanza molto stabile, però colla potassa al 20 % bollendo a ricadere per 24 ore, una piccola quantità si riesce a trasformarla in fenilimidurazolo. Meglio avviene la trasformazione in autoclave nelle seguenti condizioni: gr. 5 di fenilguanazolo con soluzione di potassa al 20 per % furono scaldati per 7-8 ore a 160-170°. Si ebbe una soluzione limpida di forte odore ammoniacale, la quale saturata con acido cloridrico lasciò cristallizzare il fenilimidurazolo che fu raccolto e ricristallizzato dall'acqua adoprando un pò di carbone animale. Così si ebbe in bei aghi bianchi fs. a 273° identici a quelli delle precedenti preparazioni.

gr. 0,1537 di sostanza dettero 43 cc. di azoto a 26° e 760 mm.

	trovato p. %	calcolato
N =	31,91	31,81

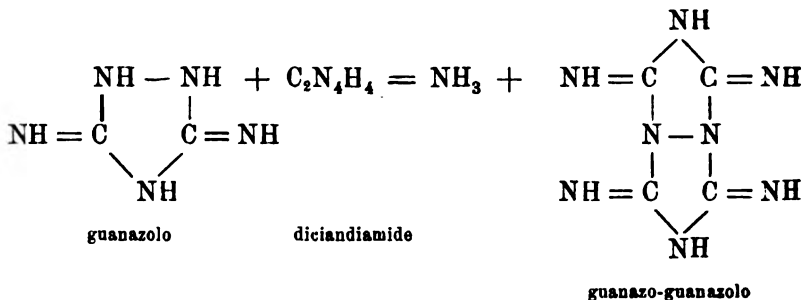
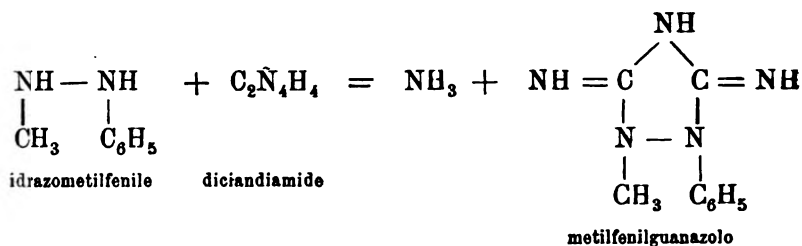
III. Parte.

Prodotti di condensazione del guanazolo.

Il guanazolo, che si ottiene per l'azione della diciandiamide sul cloridrato di idrazina, considerato nella sua formula imidica [1] rappresenta una idrazina secondaria simmetrica del tutto paragonabile all'idrazometilfenile (metil-fenilidrazina simm.). E come su questa agisce la diciandiamide formando il metilfenilguanazolo [2], così pure agisce sul guanazolo, formando col residuo idrazinico (NH — NH) un altro gruppo guanazolico.

[1] Gazz. chim. it., Vol. 24, p. 481, 1894.
[2] Idem, pag. 483.

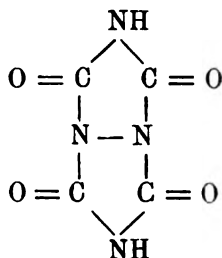
```
                                                           NH
                                                          /  \
NH — NH    +  C2N4H4  =  NH3  +  NH = C    C = NH
|    |                                          |    |
CH3  C6H5                                       N  —  N
                                                |    |
idrazometilfenile   diciandiamide               CH3  C6H5

                                                metilfenilguanazolo
```

```
                                                           NH
                                                          /  \
       NH — NH   +  C2N4H4  =  NH3  +   NH = C    C = NH
       |    |                                       |    |
NH = C      C = NH                                  N  —  N
      \    /                                        |    |
        NH                                   NH = C    C = NH
                                                     \  /
   guanazolo          diciandiamide                  NH

                                              guanazo-guanazolo
```

Questa reazione fu da noi eseguita facendo bollire a lungo in soluzione acquosa concentrata il monocloridrato di guanazolo e la diciandiamide. Più semplicemente si può ottenere il guanazo-guanazolo col monocloridrato di idrazina (1 molecola) e la diciandiamide (2 molecole). In tal caso la reazione si compie in due fasi: nella prima le sostanze reagiscono molecola a molecola e danno il guanazolo e su questo nella seconda fase agisce l'altra molecola di diciandiamide nel senso della reazione sopra scritta [1].

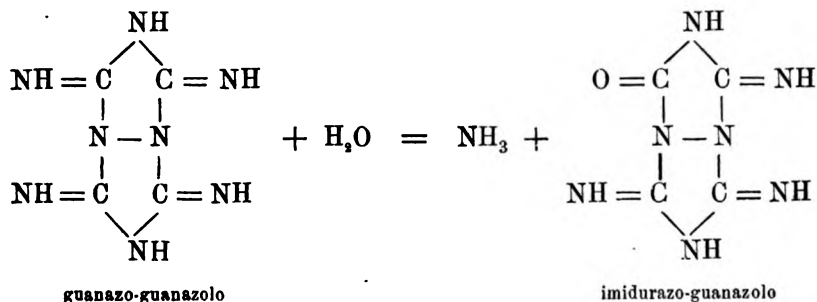
Se partendo dal guanazo-guanazolo immaginiamo di sostituire grado a grado il gruppo *carbimidile* ($C = NH$) col gruppo *carbonile* ($C = O$), si ha una serie di diversi termini, la quale terminerebbe colla sostituzione completa, rappresentata dall'ipotetico *urazo-urazololo.*

(1) Nella mia memoria sul guanazolo Gazz. chim. it. XXIV a pg. 491, scrivevo di aver provato dapprima la reazione fra la diciandiamide e i sali d'idrazina in quantità equimolecolari, mettendomi nelle stesse condizioni nelle quali avevo ottenuto i derivati alchilici del guanazolo e aggiungevo che « la reazione per riscaldamento a secco della miscela, avviene però con tale energia che si formano diversi prodotti secondari fra cui una so-" *stanza bianca* polverulenta insolubile il cui studio fu allora abbandonato. „ Essa è niente altro che il guanazo-guanazolo.

G. P.

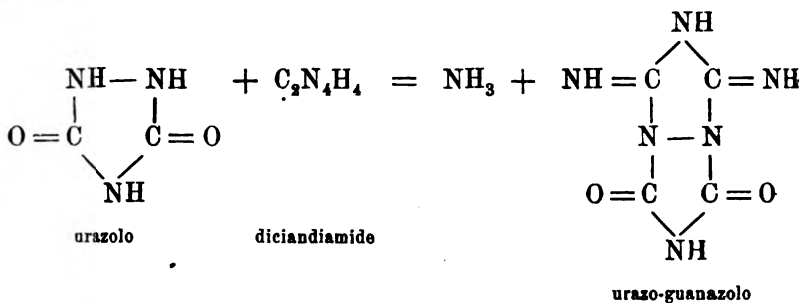
$$
\begin{array}{ccc}
 & NH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
O = C & & C = O \\
| & & | \\
N & - & N \\
| & & | \\
O = C & & C = O \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & NH &
\end{array}
$$

che non potè essere preparato per quanto si sia ripetutamente provato a fare agire il biurete ed anche l' urea sopra l' urazolo. Siamo invece riusciti a preparare tre termini intermedi della serie, uno partendo dal guanazo-guanazolo, gli altri due per sintesi. La trasformazione dei *carbimidili* in *carbonili* è noto che può ottenersi per azione dell'acqua alcalina o acidulata, così ad esempio si può passare dalla guanidina all'urea e dalla melammina all'ammellina, all'ammellide e infine all'acido cianurico. Così noi tentando un simile passaggio, siamo riusciti per mezzo dell'acido cloridrico a trasformare il guanazo-guanazolo in un composto che ha un *carbonile* in luogo di un *carbimidile* e che chiameremo imidurazo-guanazolo, giacchè rappresenta la condensazione del nucleo dell' imidurazolo e del guanazolo.

$$
\begin{array}{ccc}
 & NH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
NH = C & & C = NH \\
| & & | \\
N & - & N \\
| & & | \\
NH = C & & C = NH \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & NH &
\end{array}
\quad + H_2O \quad = \quad NH_3 + \quad
\begin{array}{ccc}
 & NH & \\
 & \diagup \quad \diagdown & \\
O = C & & C = NH \\
| & & | \\
N & - & N \\
| & & | \\
NH = C & & C = NH \\
 & \diagdown \quad \diagup & \\
 & NH &
\end{array}
$$

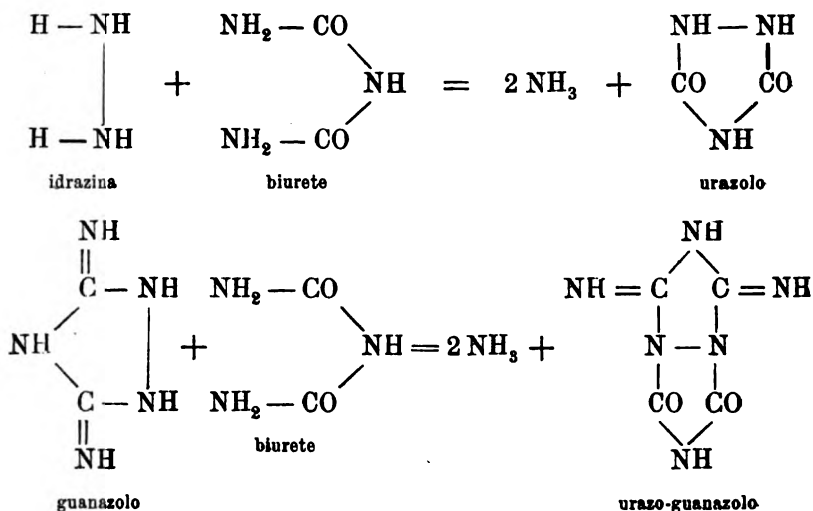
guanazo-guanazolo — imidurazo-guanazolo

Si poteva sperare che insistendo nella reazione si potesse avere una ulteriore trasformazione di gruppi carbimidilici in carbonili, arrivando così ad altri termini della stessa serie, ma l' esperienza ha dimostrato che invece si rompe la molecola e si hanno quindi dei prodotti di scissione. Del resto questo metodo di ottenere tali composti ci avrebbe lasciati incerti sulla loro costituzione, perchè, se per la sostituzione di un solo gruppo non è possibile l'esistenza

di isomeri, non è così quando i gruppi trasformati sono due; ossia quando si hanno due *carbimidili* e due *carbonili*. Gli isomeri possibili in tal caso son due e noi siamo riusciti ad ottenerli per via sintetica.

L'urazolo [1] che ha una costituzione analoga al guanazolo, agisce anch'esso colla diciandiamide, dando luogo a un prodotto che rappresenta la condensazione di un gruppo urazolico e uno guanazolico.

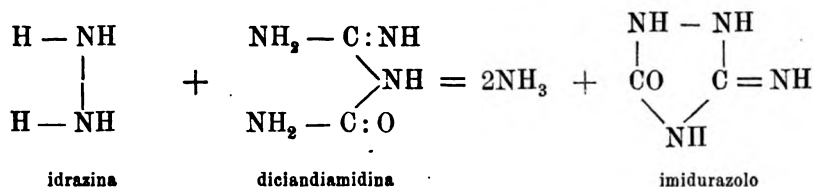
$$\underset{\text{urazolo}}{\begin{array}{c} NH - NH \\ | \quad\quad | \\ O=C \quad C=O \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}} + \underset{\text{diciandiamide}}{C_2N_4H_4} = NH_3 + \underset{\text{urazo-guanazolo}}{\begin{array}{c} NH \\ \diagup \; \diagdown \\ NH=C \quad C=NH \\ | \quad\quad | \\ N - N \\ | \quad\quad | \\ O=C \quad C=O \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}}$$

A questa stessa sostanza si potè arrivare per una via inversa cioè costruendo sul guanazolo già formato un nucleo urazolico e ciò si ottenne per azione del biurete sul guanazolo. La reazione è del tutto simile a quella colla quale in questo laboratorio era stato ottenuto l'urazolo per mezzo dell'idrazina e del biurete (l. c.) come apparisce dai due seguenti schemi:

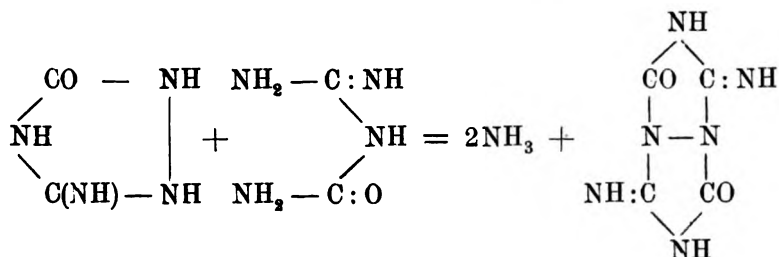
$$\underset{\text{idrazina}}{\begin{array}{c} H - NH \\ | \\ H - NH \end{array}} + \underset{\text{biurete}}{\begin{array}{c} NH_2 - CO \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ NH_2 - CO \end{array}} = 2\,NH_3 + \underset{\text{urazolo}}{\begin{array}{c} NH - NH \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CO \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}}$$

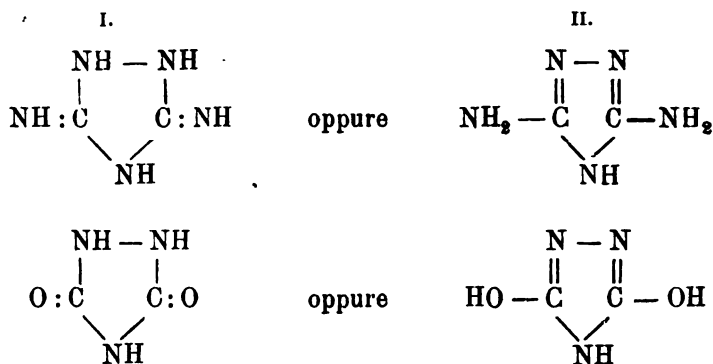
$$\underset{\text{guanazolo}}{\begin{array}{c} NH \\ \| \\ C - NH \\ \diagup \quad\quad | \\ NH \quad\quad\quad | \\ \diagdown \quad\quad | \\ C - NH \\ \| \\ NH \end{array}} + \underset{\text{biurete}}{\begin{array}{c} NH_2 - CO \\ \diagdown \\ NH \\ \diagup \\ NH_2 - CO \end{array}} = 2\,NH_3 + \underset{\text{urazo-guanazolo}}{\begin{array}{c} NH \\ \diagup \; \diagdown \\ NH=C \quad C=NH \\ | \quad\quad | \\ N - N \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CO \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}}$$

[1] Gazz. chim. it. Vol. 24, p. I, p. 499, anno 1894.

Un isomero dell' *urazo-guanazolo* si ha quando in ciascuno dei due nuclei vi sia un carbonile e un carbimidile, ossia quando il prodotto rappresenti la condensazione di due molecole di imidurazolo. Il prodotto fu perciò chiamato *imidurazo-imidurazolo:* esso fu ottenuto come prodotto secondario nella preparazione dell' imidurazolo (vedi parte II) eppoi preparato partendo direttamente dall'imidurazolo puro. Il suo modo di formazione è del tutto analogo a quello dei prodotti precedenti. Come l'idrazina agendo sulla diciandiamidina dà l'imidurazolo secondo il segnente schema

$$\begin{array}{c} H-NH \\ | \\ H-NH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2-C:NH \\ \qquad\qquad \searrow NH \\ NH_2-C:O \end{array} = 2NH_3 + \begin{array}{c} NH-NH \\ |\qquad\quad | \\ CO \qquad C=NH \\ \searrow \quad \swarrow \\ NH \end{array}$$

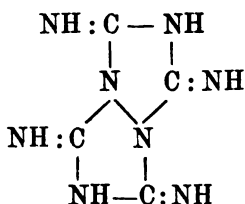
idrazina — diciandiamidina — imidurazolo

così agendo l'imidurazolo con un'altra molecola di diciandiamidina forma sul residuo idrazinico (NH — NH) un altro nucleo imidurazolico.

$$\begin{array}{l} \quad CO \;-\; NH \\ NH \qquad\quad\;\; | \\ \quad C(NH)-NH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2-C:NH \\ \qquad\qquad \searrow NH \\ NH_2-C:O \end{array} = 2NH_3 + \begin{array}{c} NH \\ \swarrow \quad \searrow \\ CO \quad C:NH \\ | \qquad | \\ N-N \\ | \qquad | \\ NH:C \quad CO \\ \searrow \quad \swarrow \\ NH \end{array}$$

Per compiere la serie di questi prodotti manca l'imidurazo-urazolo e l'urazo-urazolo che abbiamo tentato di preparare, il primo per azione dell'urazolo sulla diciandiamidina e l' altro per azione del biurete sull'urazolo, ma non avemmo risultati favorevoli.

Le reazioni da noi eseguite, oltre aver dato luogo a questi prodotti di condensazione hanno un interesse teorico, giacchè confermano la costituzione ammessa fin da principio tanto pel guanazolo che per l'urazolo. Infatti nei precedenti lavori in cui furono descritte queste sostanze si accennò alle due forme tautomeriche, ossidrilica per l'urazolo e amidica pel guanazolo, in cui potevano esistere.

Ora le presenti reazioni non sarebbero state possibili colle formule del tipo II ma soltanto con quelle del tipo I giacchè soltanto in queste esiste il gruppo (NH — NH) che dà alle sostanze il carattere di una idrazina secondària simmetrica e solo per la presenza di questo gruppo si possono spiegare le condensazioni ottenute. Del resto anche i derivati del fenilguanazolo descritti nella prima parte si accordano molto meglio colla formula imidica che con quella amidica secondo la quale il guanazolo dovrebbe considerarsi come diamido-triazolo.

Parte sperimentale.

Guanazo-guanazolo.

```
       NH : C — NH
            |    |
            N    C : NH
           / \  /
    NH : C    N
         |    |
         NH—C:NH
```

Preparandolo dal guanazolo bisogna prima trasformare questo nel monocloridrato (l. c.) e dopo farvi agire la diciandiamide. Noi abbiamo impiegato 7,5 gr. di cloridrato e gr. 12 di diciandiamide, proporzioni equimolecolari, che furono sciolti in poca acqua calda e la soluzione si fece bollire in palloncino aperto per alcune ore,

avendo cura di aggiungere mano a mano dell'acqua per supplire a quella che evaporava. Non è conveniente far bollire coll'apparecchio a ricadere, perchè l'ammoniaca che si sviluppa deve venir scacciata, altrimenti nel liquido alcalino la reazione non prosegue. Durante l'ebullizione si formano in seno alla soluzione delle pagliette tenuissime lucenti di guanazo-guanazolo e quando questo precipitato è abbondante conviene separarlo colla filtrazione per evitare i sussulti e rimettere a bollire le acque madri, dalle quali si ottiene nuovo prodotto. Così ottenuto e lavato abbondantemente è di già puro, ma in ogni modo si può cristallizzarlo da molta acqua bollente dalla quale si ottiene nelle solite laminette piccole, bianche, splendenti.

gr. 0,2195 di sostanza dettero gr. 0,237 di anidride carbonica e gr. 0,075 di acqua;

gr. 0,0905 di sostanza dettero 50,8 cc. di azoto a 11^0 e 755 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	29,15	28,91
H =	3,74	3,62
N =	67,25	67,46

La preparazione del guanazo-guanazolo, partendo dai sali di idrazina, come si è detto è più semplice e più pratica. Noi l'abbiamo provata col solfato, col mono e col bicloridrato di idrazina in soluzione acquosa, adoprando sempre delle quantità di questi sali corrispondenti a una molecola di idrazina per due molecole di diciandiamide. La reazione avviene per prolungata ebullizione della soluzione acquosa delle due sostanze. Il sale che dà maggior rendimento è il monocloridrato e il prodotto si separa in laminette lucenti del tutto identiche a quelle ottenute col guanazolo.

Per maggior conferma abbiamo fatto una determinazione di azoto col prodotto ottenuto.

gr. 0,1175 di sostanza dettero 65 cc. di azoto a 8^0 e 756 mm.

	trovato %	calcolato
N =	67,35	67,46

Queste preparazioni del guanazo-guanazolo in soluzione acquosa, mentre danno un prodotto molto bello, conducono però ad uno scarso rendimento. Se invece la reazione viene fatta per fusione il prodotto è meno bello ma molto abbondante. Il monocloridrato come il bicloridrato di idrazina si prestano egualmente bene alla reazione, ma il solfato forse per la sua acidità, come prodotto finale, non dà guanazo-guanazolo, ma per massima parte un prodotto di trasformazione che per la difficile purificazione non abbiamo potuto identificare in un modo perfetto, ma che sembra essere urazo-guanazolo. Descriveremo fra le reazioni per fusione quella col monocloridrato di idrazina giacchè nella pratica è la più conveniente.

Gr. 4 di monocloridrato di idrazina e gr. 10 di diciandiamide, dopo di essere stati finamente polverizzati e mescolati furono scaldati in un matraccio immerso in un bagno ad acido solforico. A 100° la miscela comincia a fondere e a temperatura poco più elevata reagisce fortemente con rigonfiamento della massa, forte sviluppo d'ammoniaca e produzione di calore, tanto che un termometro immerso nella miscela sale rapidamente fino a circa 160°. La reazione così si compie rapidamente e rimane una massa solida, dura, leggermente gialla, la quale trattata con acqua si disgrega e lascia indisciolto il guanazo-guanazolo, che fu raccolto e lavato abbondantemente. Si presenta come una polvere bianca indistintamente cristallina ma abbastanza pura, che può essere cristallizzata da moltissima acqua bollente e allora si ottiene sotto forma di pagliette lucenti identiche alle altre.

gr. 0,103 di sostanza non ricristallizzata dettero 59,4 cc. di azoto a 15° e 747 mm.

	trovato °/₀	calcolato
N =	67,23	67,46

Il guanazo-guanazolo non fonde neppure scaldato sulla lamina di platino, ma sparisce lentamente senza carbonizzarsi. Scaldato in un tubetto di vetro sublima in cristalli piccoli aciculari e in parte si decompone. È insolubile nell'alcool e nell'acqua fredda; soltanto nell'acqua bollente si scioglie un poco. Ha funzioni nettamente basiche e perciò si scioglie negli acidi minerali e riprecipita per aggiunta degli alcali.

Dalla soluzione nell'acido cloridrico non si può per evaporazione a caldo ottenere il cloridrato giacchè la base, come si è detto si trasforma in imidurazo-guanazolo perdendo ammoniaca. Trattando la base con acido cloridrico e lasciando evaporare a freddo la soluzione nel vuoto sulla calce fu constatato che una buona parte dell'acido cloridrico si fissa per formare un cloridrato. Questo fatto fu da noi studiato quantitativamente e si vide che dapprima si fissa tanto acido cloridrico corrispondente a un bicloridrato, ma seguitando a tenere il sale sulla calce l'acido cloridrico si stacca lentamente (da 2 a 5 milligrammi il giorno) e non si ha mai un peso costante anche dopo un mese. Ciò indica che il cloridrato è un composto instabile.

Il *cloroplatinato* $(C_4N_8H_6, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$ si ottiene sospendendo il guanazo-guanazolo nell'acqua calda aggiungendo acido cloridrico concentrato goccia a goccia fino a scioglierlo completamente e quindi il cloruro di platino. Siccome la soluzione riesce così troppo diluita la si evapora sopra un bagnomaria ad un calore di circa 50^0 per non incorrere nella solita decomposizione della base. Così si ottiene in piccoli prismi di colore aranciato.

gr. 0,414 di cloroplatinato seccato all'aria dettero a 100^0 gr. 0,0188 di acqua, eppoi per calcinazione gr. 0,1029 di platino.

	trovato %	calcolato
H_2O =	4,54	4,62
Pt =	24,85	25,06

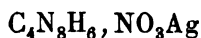
Il *picrato* $C_4N_8H_6, C_6H_3N_3O_7$ si ottenne sciogliendo al solito modo la base nell'acqua calda per aggiunta della quantità appena necessaria di acido cloridrico e quindi vi si versa dell'acido picrico in soluzione acquosa concentrata. Il picrato precipita subito come polvere gialla che fu raccolta, lavata e quindi ricristallizzata dall'acqua, ottenendolo in aggregati sferoidali costituiti di piccolissimi cristalli.

A 270^0 non è ancor fuso ma leggermente rammollito, scaldato a più alta temperatura sulla lamina di platino fonde decomponendosi. È poco solubile nell'acqua e nell'alcool.

gr. 0,1337 di sostanza dettero 46,2 cc. di azoto a 27^0 e 756 mm. corrispondenti a gr. 0,0522 di azoto.

	trovato %	calcolato
N =	39,08	38,98

Il guanazo-guanazolo dà un composto col nitrato d'argento come fa il guanazolo e che corrisponde alla formula:

$$C_4N_8H_6, NO_3Ag$$

si ottiene sciogliendo la base in acido nitrico diluito e quindi si aggiunge il nitrato d'argento: è un precipitato bianco insolubile nell'acqua. Qualitativamente si constatò l'acido nitrico e si dosò l'argento.

gr. 0,367 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,1165 di argento.

	trovato %	calcolato
Ag =	31,74	32,14

Diacetil-guanazo-guanazolo $C_4N_8H_4(C_2H_3O)_2$ si ottiene facendo bollire per circa un'ora una parte della base con 5 parti di anidride acetica. Apparentemente non si nota nessun cambiamento, perchè rimane sempre una sostanza indisciolta la quale ad occhio non sembra che vada modificandosi. Però raccolta dopo un'ora di ebullizione e lavata coll'alcool al saggio qualitativo con acido solforico e alcool mostrò essere un derivato acetilico. Una determinazione d'azoto ci dimostrò che si trattava del diacetil-guanazo-guanazolo.

gr. 0,114 di sostanza dettero 44 cc. d'azoto a 19° e 753 mm.

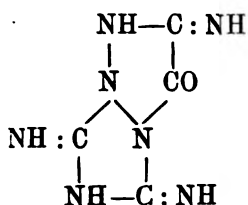
	trovato %	calcolato
N =	44,84	44,80

Triacetil-guanazo-guanazolo $C_4N_8H_3(C_2H_3O)_3$ si forma contemporaneamente il precedente, ma rimane in soluzione nell'eccesso di anidride acetica, da cui fu separato per aggiunta di acqua, in forma di polvere bianca.

gr. 0,1090 di sostanza dettero 32,2 cc. d'azoto a 19° e 761 mm.

	trovato %	calcolato
N =	38,89	38,35

Queste due sostanze sono insolubili nell' acqua e scaldate sulla lamina di platino fondono a temperatura elevata e con decomposizione. Si potrebbero formare anche altri acetilderivati giacchè teoricamente sarebbero sostituibili tutt' e sei gli atomi di idrogeno, ma non ci parve la pena di insistere nella reazione.

Imidurazo-guanazolo

Si ottiene sciogliendo il guanazo-guanazolo nell'acqua con quel tanto di acido cloridrico che è necessario e facendo bollire la soluzione a ricadere, fin tanto che una piccola porzione trattata colla potassa non dia un precipitato completamente solubile in eccesso di reattivo. Allora siamo sicuri che tutto il guanazo-guanazolo è trasformato e tirando a secco a b. m. la soluzione e riprendendo con acqua per sciogliere il cloruro ammonico formatosi rimane indisciolto l' imidurazo-guanazolo come polvere bianca cristallina.

gr. 0,235 di sostanza dettero gr. 0,245 di anidride carbonica e gr. 0,0704 di acqua;

gr. 0,148 di sostanza dettero 74,3 cc. di azoto a 18° e 752 mm. corrispondenti a gr. 0,0865 di azoto.

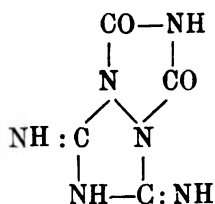
E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	28,43	28,74
H =	3,32	2,99
N =	58,44	58,68

L'imidurazo-guanazolo è insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi minerali diluiti e dall' acido cloridrico concentrato si

depongono dei cristalli in aggregati sferoidali di un cloridrato, il quale si dissocia nell'acqua e anche all'aria. Non dà nè un cloroplatinato nè un picrato. Tutto ciò dimostra che le proprietà basiche sono molto deboli in questo composto, mentre invece e a differenza del guanazo-guanazolo, mostra proprietà acide sciogliendosi benissimo nella potassa e riprecipitando cogli acidi minerali. Adoprando acido acetico la precipitazione avviene in forma gelatinosa e così rimane anche dopo molto tempo, adoprando l'acido cloridrico il precipitato subito è gelatinoso ma dopo poco tempo si trasforma in polvere cristallina. Aggiungendo a poco a poco l'acido cloridrico, appena la potassa è saturata si deposita l'imidurazo-guanazolo allo stato gelatinoso, ma appena si aggiunge un eccesso di acido il precipitato si ridiscioglie e subito si separa nuovamente in forma cristallina. Il fenomeno si apprezza benissimo operando su poca quantità di sostanza e non è improbabile che ciò succeda per una momentanea trasformazione del composto in cloridrato e susseguente dissociazione. La soluzione potassica dell'imidurazo-guanazolo dà col nitrato argentico un precipitato fioccoso bianco. Bollito a lungo coll'acido cloridrico si decompone.

Urazo-guanazolo

```
          CO—NH
          |   |
          N   CO
         / \ /
    NH : C   N
         |   |
         NH—C : NH
```

1.° Metodo di preparazione:

Quantità equimolecolari di urazolo e di diciandiamide ben polverizzati e mescolati vennero scaldati a bagno di acido solforico. A 160° la miscela fonde e reagisce energicamente con sviluppo di ammoniaca rigonfiamento notevole della massa e innalzamento di temperatura, tanto che un termometro tenuto nel palloncino salì rapidamente oltre 210°. Il prodotto solido formatosi fu trattato con acqua calda per disaggregarlo e l'urazo-guanazolo, che rimane indisciotto come polvere bianca, fu ripetutamente lavato

con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico per asportare tutte le sostanze estranee. Ben lavato e seccato fu sottoposto all'analisi.

gr. 0,351 di sostanza fornirono gr. 0,367 di anidride carbonica e gr. 0,0908 di acqua;

gr. 0,089 di sostanza dettero 39,6 cc. di azoto a 20° e 756 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	28,51	28,57
H =	2,87	2,03
N =	50,22	50,00

2°. Metodo di preparazione:

Quantità equimolecolari di guanazolo e di biureto si fecero agire nel solito modo. A 140° la miscela comincia a fondere svolgendo ammoniaca, a 165° la reazione si compie energicamente con rigonfiamento e subito la massa prima fluida doventa solida. Il prodotto fu disaggregato con acqua calda e lavato a caldo con acqua acidulata con acido cloridrico: rimase così una polvere bianca perfettamente eguale a quella ottenuta col 1° metodo.

Gr. 0,092 di sostanza dettero 40,8 c. c. di azoto a 12° e 748 mm.

	trovato per %	calcolato
N =	50,40	50,00

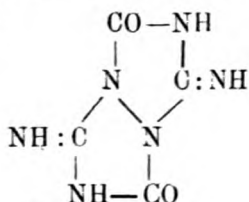
I due metodi di preparazione dànno colla stessa facilità il prodotto, ma è da consigliarsi il primo giacchè è più semplice prepararsi l'urazolo che il guanazolo.

L'urazo-guanazolo è insolubile nell'alcool e nell'acqua; scaldato sulla lamina di platino non fonde ma annerisce un poco e sparisce lentamente; scaldato in un tubetto sublima e in parte si decompone svolgendo ammoniaca.

In questo composto sono assolutamente scomparse le proprietà basiche che si hanno nel guanazo-guanazolo, invece sono manifeste le proprietà acide. Infatti si scioglie benissimo a freddo nella potassa e un po' stentatamente nell'ammoniaca e per aggiunta di

nn acido precipita da queste soluzioni in forma gelatinosa. La soluzione potassica dà col nitrato d'argento un precipitato bianco che probabilmente è il sale argentico.

Imidurazo-imidurazolo

```
          CO—NH
          |   |
          N   C:NH
         / \ /
    NH:C   N
       |   |
       NH—CO
```

Come nella preparazione del guanazolo si forma sempre del guanazo-guanazolo così nella preparazione dell'imidurazolo per azione della diciandiamidina sul cloridrato di idrazina, benchè presi a molecole eguali, si forma sempre un po' di imidurazo-imidurazolo (Vedi II parte). Il rendimento naturalmente è molto maggiore se invece si prende la diciandiamidina in quaniità doppia in modo tale che tutto l'imidurazolo formato reagisca con un'altra molecola di diciandiamidina.

Gr. 9,26 di cloridrato di diciandiamidina e gr. 2 di cloridrato di idrazina, mescolati intimamente furono fatti reagire nel solito modo scaldando la miscela a bagno di acido solforico. A 100^0 le sostanze cominciarono a fondere e a 160^0 la massa completamente fusa si rigonfia considerevolmente per abbondante sviluppo di ammoniaca. Il termometro immerso nel palloncino pel calore sviluppato dalla reazione salì rapidamente a circa 210^0 e a questo punto la miscela fluida doventa di consistenza pastosa, quasi solida. Si continuò a scaldare il bagno per un po' di tempo fra 190-200^0 e si osservò un continuo sviluppo d'ammoniaca.

La massa fusa raffreddata è bianca, dura, amorfa, polverulenta e fu trattata ripetutamente con acqua bollente per asportare il cloruro ammonico formato e altre impurezze che potevano esserci.

Per provare che effettivamente l'imidurazo-imidurazolo si forma dall'imidurazolo per azione della diciandiamidina abbiamo fatto anche la seguente preparazione:

Gr. 2 di imidurazolo e gr. 2,97 di cloridrato di diciandiamidina, mescolati intimamente furono fatti reagire per riscaldamento in

bagno di acido solforico. A 115° la miscela incomincia a fondere con leggero sviluppo di ammoniaca a 160° la fusione è quasi completa e a questo punto la reazione si fa vivace con rigonfiamento della massa per forte sviluppo d'ammoniaca. Continuando a scaldare fino a 200° e mantenendo questa temperatura per circa un quarto d'ora la reazione si completa e la massa si fa più densa, quasi solida: Il prodotto di colore giallognolo, fu trattato con acqua calda che sciolse il cloruro ammonico lasciando indisciolto l'imidurazo-imidurazolo del tutto eguale a quello ottenuto nella reazione precedente.

La sostanza è insolubile nell'acqua fredda e pochissimo a caldo, scaldata sulla lamina di platino non fonde ma sparisce lentamente dando dei fumi. Si scioglie nella potassa e riprecipita per saturazione cogli acidi in forma gelatinosa come il suo isomero.

Lavata più volte con acqua calda non è del tutto pura come lo mostra la seguente determinazione di azoto.

Gr. 0,1589 di sostanza dettero 68,9 c. c. di azoto a 18° e 755 mm.

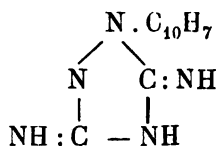
	trovato per %	calcolato
N =	48,96	50,00

Fu poi purificata sciogliendola in moltissima acqua bollente acidulata con acido acetico e si ebbe per raffreddamento come polvere bianca indistintamente cristallina, infusibile, solubile nella potassa e riprecipitabile cogli acidi in forma gelatinosa.

Bollita a lungo colla potassa riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

Gr. 0,1438 di sostanza dettero 61 c. c. di azoto a 17° e 754 mm.

	trovato per %	calcolato
N =	49,51	50,00

Appendice.

α - Naftilguanazolo

Nel lavoro che ha per titolo " guanazolo e suoi derivati alchilici „ mentre si trova descritto il β naftitilguanazolo manca l'isomero α ed è perciò che uno di noi (Roncagliolo) per completare la serie ha con successo tentata nuovamente la preparazione riuscendo a superare le difficoltà che si erano incontrate nei primi tentativi.

La reazione fu fatta col solito metodo scaldando a fusione la diciandiamide e il cloridrato di α-naftilidrazina. Quest'ultimo prodotto tal quale ci viene fornito dalle fabbriche è troppo impuro ed è perciò che difficile riusciva la purificazione e separazione del naftilguanazolo che se ne otteneva.

Quantità equimolecolari di diciandiamide e cloridrato di α-naftilidrazina purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, vennero scaldate a bagno di acido solforico. A 90° la miscela comincia a fondere e mano a mano che la temperatura cresce la massa rigonfia per sviluppo d' ammoniaca. Fra 140-150° la reazione avviene energicamente con sviluppo di calore tanto che il termometro immerso nel palloncino crebbe subito fino verso 200°.

Fu cessato subito il riscaldamento e il prodotto raffreddato era duro, fragile, di aspetto vetroso e di un colore rosso bruno. Trattato con acqua acidulata per acido cloridrico si sciolse per la massima parte ad eccezione di un po' di residuo resinoso bruno che fu separato per filtrazione.

Il liquido cloridrico giallo-scuro trattato con ammoniaca dette un precipitato gialliccio amorfo, che si raccolse e fu purificato sciogliendolo nell'acqua bollente con del carbone animale per decolorarlo: così poi per concentrazione si ottenne l'α naftilguanazolo cristallizzato, che fu poi ripetute volte cristallizzato dall'acqua ottenendolo con punto di fusione costante a 230°.

Gr. 0,280 di sostanza dettero gr. 0,662 di anidride carbonica e gr. 0,310 di acqua.

Gr. 0,1024 di sostanza dettero 26,7 c. c. d'azoto a 12° e 754 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	64,66	64,00
H =	4,6	4,88
N =	31,07	31,11

L' α naftilguanazolo è in bei cristalli bianchi aghiformi fs. a 230°, solubili discretamente nell'acqua calda, poco nell' alcool e pochissimo nel cloroformio e nella benzina. — Ha funzioni nettamente basiche e forma cogli acidi dei sali ben cristallizzati.

Cloridrato di α-naftilguanazolo $C_{12}N_5H_{11}$,HCl. Si prepara saturando la base con acido cloridrico concentrato in cui è molto solubile: la soluzione si tira a secco a bagnomaria e si cristallizza il residuo dall' alcool. Si ottiene in cristallini bianchi prismatici fusibili a 273°.

Gr. 0,1305 di sostanza seccata sulla calce, col metodo di Volhard, consumarono 4,9 c. c. di sol $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondente a gr. 0,0174 di Cloro.

	trovato °/₀	calcolato
Cl =	13,13	13,57

È un sale molto solubile nell'acqua e poco nell'alcool.

Sciolto in acqua e trattato col cloruro di platino dà un cloroplatinato giallo fioccoso; coll'acido picrico si ha invece un picrato ben cristallizzato.

In quanto ad una nomenclatura più razionale del guanazolo e composti affini a noi sembra che tenendo fermo il nome di triazolo pel nucleo fondamentale al quale si possono tutti riferire e uniformandosi al sistema più comunemente accettato per i derivati del pirrolo e del pirrazzolo, si possa chiamare *di-imidotria-*

zolidina il guanazolo e *triazolidone* l'urazolo essendo tutt'e due derivati del tetraidrotriazolo, come l'imidotriazolina e il triazolone rappresentano derivati paragonabili del diidrotriazolo. La correlazione fra i nomi di questi prodotti e la loro costituzione apparisce chiara dal confronto delle formole:

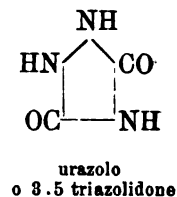
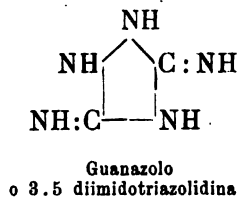
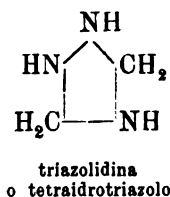
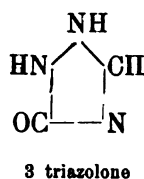
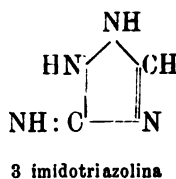
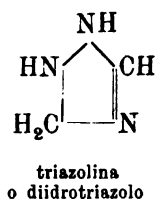
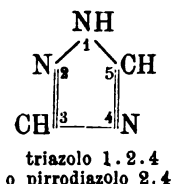
```
        NH
     N/ 1 \CH
     ||2  5||
  CH||3___4||N
```

triazolo 1.2.4
o pirrodiazolo 2.4

```
      NH               NH               NH
  HN/   \CH        HN/   \CH        HN/   \CH
   |     ||         |     ||         |     ||
  H2C----N        NH:C----N         OC-----N
```

triazolina o diidrotriazolo — 3 imidotriazolina — 3 triazolone

```
      NH               NH               NH
  HN/   \CH2       NH/   \C:NH      HN/   \CO
   |     |          |     |          |     |
  H2C----NH       NH:C----NH        OC-----NH
```

triazolidina o tetraidrotriazolo — Guanazolo o 3.5 diimidotriazolidina — urazolo o 3.5 triazolidone

Riassumiamo qui sotto coi nuovi nomi i principali composti descritti in questa memoria e nelle altre due anteriormente pubblicate e che trattano pure del guanazolo e dei suoi derivati:

Guanazolo o 3.5 diimidotriazolidina, fs. 206°.

Fenilguanazolo o 1 fenil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 175°.

p Tolilguanazolo o 1.*p* tolil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 172°.

o Tolilguanazolo o 1.*o* tolil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 159°.

α Naftilguanazolo o 1.α Naftil-3.5. diimidotriazolidina, fs. 230°.

β Naftilguanazolo o 1.β Naftil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 199°.

Fenilmetilguanazolo o 1 Fenil-2 metil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 208°.

Imidurazolo o 3.5 imidotriazolidone, fs. 285°.

Fenilimidurazolo o 1 Fenil-3.imido 5 triazolidone, fs. 272°.

Guanazo-guanazolo o 3.5 diimidotriazolidin-3.5 diimidotriazolidina.
Imidurazo-guanazolo o 3.5 imidotriazolidon-3.5 diimidotriazolidina.
Urazo-guanazolo o 3.5 triazolidon-3.5 diimidotriazolidina.
Imidurazo-imidurazolo o 3.5 imidotriazolidon-3.5 imidotriazolidone.

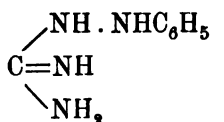
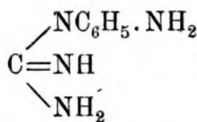
Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

Sopra le fenilamidoguanidine isomeriche;

di GUIDO PELLIZZARI e CESARE RONCAGLIOLO.

(*Giunta il 14 marzo 1901*).

Per l'azione della cianamide sul cloridrato di fenilidrazina furono ottenuti da uno di noi i due seguenti derivati dell'amidoguanidina.

$$C\begin{cases} NH.NHC_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases} \qquad C\begin{cases} NC_6H_5.NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

fenilamidoguanidina [1] amidofenilguanidina [2]

Sopra di essi abbiamo intraprese alcune ricerche di cui diamo conto in questa nota.

Prima Parte.

Sulla fenilamidoguanidina.

Questa sostanza che nella prima nota si trova descritta col nome di *anilguanidina*, per la sua costituzione è da considerarsi come una idrazina secondaria simmetrica e non reagisce colle aldeidi e cogli acetoni per dare i relativi idrazoni. Però si condensa coll'etere acetacetico eliminando una molecola d'acqua e una di al-

(1) Pellizzari, Gazz. chim. it. XXI *a* 330.
(2) Idem XXVI *b* 179.

cool a seconda della seguente equazione

$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_{10}N_4 = H_2O + C_2H_6O + C_{11}H_{12}N_4O$$

Questa reazione fu già compiuta fino dal 1891 e il prodotto si trova descritto nella citata nota. Fin d'allora si disse che dovesse essere a catena chiusa, ma circa la sua formula definitiva di costituzione si lasciò la questione irresoluta e perciò non gli si assegnò neppure un nome.

Le supposizioni che possono farsi sul meccanismo della reazione sono varie e portano naturalmente a formule di differente costituzione

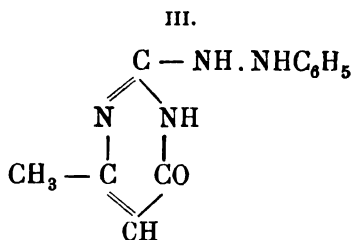
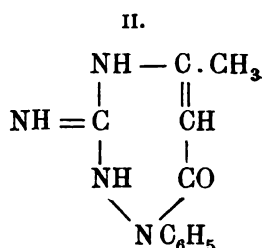
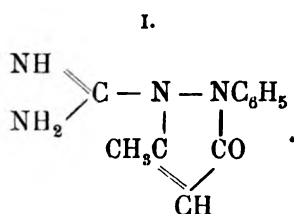
I.

```
NH
   \\
    C — N — NC6H5
   /    |    |
NH2   CH3C   CO
          \\ /
           CH
```

II.

```
        NH — C.CH3
        |    ||
NH = C       CH
        |    |
        NH   CO
          \ /
          N C6H5
```

III.

```
        C — NH.NHC6H5
      //  \
     N     NH
     |     |
CH3 — C    CO
        \\ /
         CH
```

Se l'etere acetacetico agisse sulla fenilamidoguanidina come agisce sulla metilfenilidrazina simmetrica [1] o sulla semicarbazide [2] dovrebbe formarsi un derivato pirrazolonico indicato dalla formula I. Se invece l'azione si svolge in parte sul gruppo idrazinico e dall'altra su quello della guanidina potrebbe formarsi una catena a sette atomi corrispondente alla formula II, come venne accennato nella citata nota sulla anilguanidina. Infine se nella

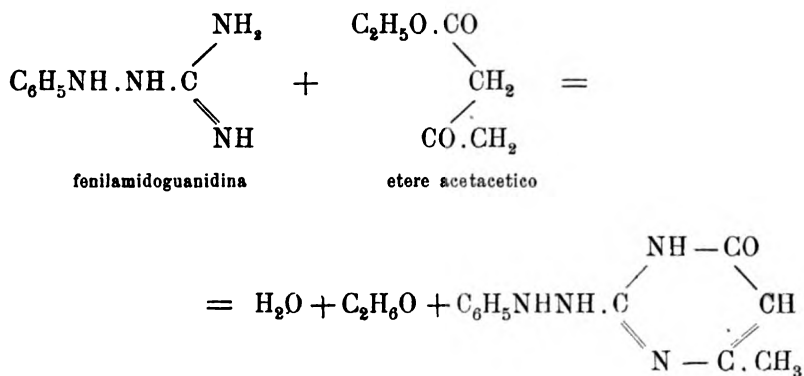
(1) Knorr Liebig s'Ann. 138, p. 203.
(2) Thiele idem 283, p. 31.

reazione non prende parte il residuo idrazinico e l'eliminazione d'acqua e di alcool si effettua soltanto col resto del gruppo guanidico come avviene colla benzalamidoguanidina [1] allora il prodotto è un derivato pirimidinico corrispondente alla formula III.

Per risolvere la questione abbiamo fatto agire sulla sostanza l'acido cloridrico ed abbiamo avuto come prodotti di scissione la fenilidrazina e il metiluracile e con ciò rimane stabilito che la costituzione del prodotto è quella corrispondente alla formula III e quindi la sua formazione viene espressa dal seguente schema:

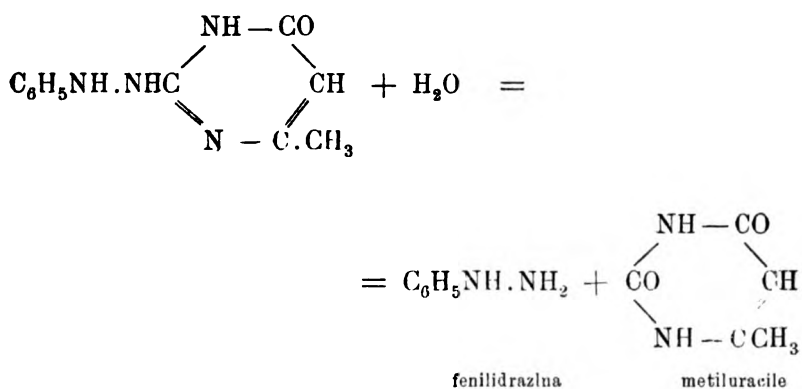
$$C_6H_5NH.NH.C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5O.CO \\ \diagdown \\ CH_2 \\ \diagup \\ CO.CH_3 \end{matrix} =$$

fenilamidoguanidina — etere acetacetico

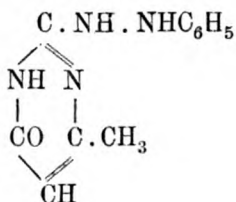
$$= H_2O + C_2H_6O + C_6H_5NHNH.C\begin{matrix} \diagup NH - CO \diagdown \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N - C.CH_3 \diagup\!\!\diagup \end{matrix}CH$$

ed è soltanto con questa formula che si può spiegare la decomposizione prodotta dall'acido cloridrico, come indica quest'altra equazione:

$$C_6H_5NH.NHC\begin{matrix} \diagup NH - CO \diagdown \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N - C.CH_3 \diagup\!\!\diagup \end{matrix}CH + H_2O =$$

$$= C_6H_5NH.NH_2 + CO\begin{matrix} \diagup NH - CO \diagdown \\ \\ \diagdown NH - C\,CH_3 \diagup\!\!\diagup \end{matrix}CH$$

fenilidrazina — metiluracile

[1] Thiele Liebig s' Ann. 302, p. 307.

Fenilidrazin-metilpirimidone.

```
      C.NH.NHC6H5
     /  \\
   NH    N
   |     |
   CO    C.CH3
     \  //
      CH
```

In seguito ai risultati sopra accennati al prodotto di condensazione dell' etere acetacetico colla fenilamidoguanidina spetta il nome di fenilidrazin-metilpirimidone: s' intende però che considerato nella forma tautomerica enolica dovrebbe chiamarsi invece fenilidrazin-metilossipirimidina. Benchè di esso, come di qualche composto affine, ne fosse stato dato un cenno nella nota citata, ora che il lavoro è completato riporteremo anche i dati analitici di allora. Grammi 10 di cloridrato di fenilamidoguanidina e gr. 2,8 di carbonato sodico secco, che è la quantità corrispondente per saturare l'acido cloridrico, furono messi in un palloncino con 7 gr. di etere acetacetico diluito con 50 cc. di alcool e si fece bollire a ricadere. Dapprima si sviluppa dell' anidride carbonica separandosi del cloruro sodico, poi lentamente si compie la reazione fra le due sostanze organiche: dopo sette ore di ebullizione l'alcool fu per la maggior parte scacciato a b. m. e quindi si aggiunse acqua e qualche goccia di acido acetico fino a reazione acida: così si separò il prodotto in polvere cristallina gialla che raccolta e lavata con acqua pesava, allo stato secco gr. 8. Cristallizzata dall'alcool bollente si ebbe in minuti aghetti bianchi i quali non mostrano un punto di fusione netto, ma circa a 200^0 cominciano a colorarsi in rosso e si decompongono verso 230°.

gr. 0,2516 di sostanza dettero gr. 0,5658 di anidride carbonica e gr. 0,133 di acqua;

gr. 0,218 di sostanza dettero 47,8 cc. di azoto a 16^0,5 e 761 mm.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_4O$
C	61,32	61,11
H	5,87	5,55
N	25,88	25,92

Il prodotto è poco solubile nell'alcool meno nell'acqua ed è insolubile nella benzina e nell'etere: ha funzioni acide e basiche e quindi si scioglie con facilità nella potassa come negli acidi diluiti.

Cloridrato di fenilidrazin-metilpirimidone $C_{11}H_{12}N_4O, 2\ HCl$

Si ottiene sciogliendo a caldo la sostanza nell' acido cloridrico e si depone per raffreddamento in aghetti bianchi che a 200° cominciano a farsi rossastri e fondono con decomposizione fra 220° e 230°. Si purifica cristallizzandolo nuovamente nell' acido cloridrico diluito, benchè non si dissoci nell'acqua pura.

gr. 0,1273 di sostanza seccata a 100° consumarono 8,7 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondenti a gr. 0,03088 di cloro.

	trovato %	calcolato
Cl =	24.26	24,91

È poco solubile a freddo nell'acqua e nell' alcool, discretamente a caldo.

Azione dell'acido cloridrico sul fenilidrazin-metilpirimidone.

Facendo bollire a ricadere la soluzione della base nell'acido cloridrico la sua scissione in fenilidrazina e metiluracile è molto lenta. In una prova fatta dopo cinque ore di ebullizione si deponeva una gran parte di cloridrato della base inalterata misto a un pò di metiluracile: nel liquido si potè riscontrare il cloridrato di fenilidrazina tirando prima a secco e quindi ripreso il residuo con acqua si ebbero tutte le reazioni caratteristiche e l' identificazione riuscì sicura ottenendo colla aldeide benzoica la benzalfenilidrazina.

Per avere una decomposizione completa bisogna operare in autoclave e per un tempo maggiore: gr. 3 di sostanza con acido cloridrico di media concentrazione furono scaldati per 12 ore in autoclave a 150°. Aperto il tubo si trovò un liquido bruno con pochi fiocchi sospesi che fu tirato a secco per scacciare l'eccesso di acido;

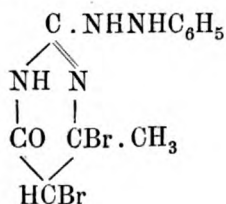
il residuo cristallizzato da poca acqua calda dette il metiluracile in aghetti aggruppati che furono purificati per susseguente cristallizzazione dall'acqua.

All'analisi si ebbe:

gr. 0,1206 di sostanza fornirono 22,2 cc. d'azoto a 11° e 756 mm.

	trovato %	calcolato per $C_5H_6N_2O$
N =	22,23	22,22

Trattandosi di identificare un prodotto che non ha un punto di fusione netto, abbiamo preparato il metiluracile dall'urea e l'etere acetilacetico secondo le indicazioni di Behrend e confrontando con questo il nostro prodotto ci siamo assicurati della loro perfetta identità. Nelle acque madri da cui si ricavò il nostro metiluracile si potè colle solite reazioni riscontrare la fenilidrazina.

Fenilidrazin-bibromometilpirimidone

La bromurazione del fenilidrazin-metilpirimidone si compie con molta facilità sciogliendolo nell'acido acetico glaciale ed aggiungendo la quantità calcolata di bromo, pure in soluzione acetica. Appena fatta la miscela dei due liquidi il colore del bromo sparisce e il derivato bromurato si separa in polvere cristallina bianca decomponibile a 220-222°. È quasi insolubile nell'alcool e nell'acqua e poco solubile nell'acido acetico bollente. Nella potassa diluita si scioglie, ma è insolubile negli acidi diluiti, forse perchè l'introduzione di due atomi di bromo hanno tolto al prodotto primitivo le deboli funzioni basiche che presentava.

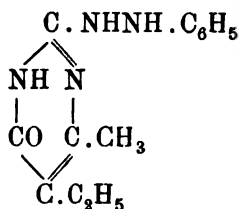
gr. 0,1206 di sostanza nel dosaggio volumetrico del bromo consumarono 6,1 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,0512 di bromo.

gr. 0,273 di sostanza dettero 33,2 cc. di azoto a 13°,5 e 756 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
Br =	42,45	42,55
N =	14,46	14,89

Fenilidrazin-etilmetilpirimidone

```
     C . NHNH . C6H5
    / \\
  NH   N
  |    |
  CO   C.CH3
    \ //
     C.C2H5
```

Si ottiene in modo simile al precedente prodotto adoprando l'etere etilacetacetico. Gr. 5 di cloridrato di fenilamidoguanidina e gr. 1,4 di carbonato sodico secco furono fatti reagire per cinque ore con gr. 4,25 di etere etilacetacetico sciolto in 40 cc. di alcool. Si scacciò poi la massima parte dell'alcool e si aggiunse acqua e qualche goccia di acido acetico; in tal modo si separò il prodotto che cristallizzato dall' alcool si ebbe in sottili aghetti riuniti in aggregati sferici che circa a 215° cominciano a rammollirsi e fondono verso 235°.

gr. 0,2505 di sostanza dettero gr. 0,587 di anidride carbonica e gr. 0,1562 di acqua.

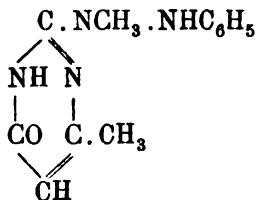
E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	63,90	63,93
H =	6,83	6,55

È discretamente solubile nell' alcool bollente e quasi insolubile nell'acqua e nel benzolo.

L'etere dietilacetacetico non reagisce colla fenilamidoguanidina e ciò sta in accordo collo schema della reazione riguardante i prodotti descritti.

Metilfenilidrazin-metilpirimidone

```
   C.NCH3.NHC6H5
  / \\
NH   N
|    |
CO   C.CH3
  \ //
   CH
```

Per ottenere questo prodotto si presero gr. 5 di cloridrato di fenilamidometilguanidina con gr. 1,3 di carbonato sodico secco che si fecero bollire a ricadere per otto ore con gr. 3,5 di etere acetacetico sciolto in 50 cc. di alcool, quindi distillato la maggior parte dell'alcool si aggiunse un pò d'acqua e qualche goccia di acido acetico. Il prodotto greggio che era circa 4 gr. fu cristallizzato da una miscela di 1 p. di alcool e 4 p. di acqua e si ottennero bei aghi lunghi bianchi che fondono a 192°.

gr. 0,290 di sostanza dettero gr. 0,6646 di anidride carbonica e gr. 0,1534 di acqua;

gr. 0,2148 fornirono 43,5 cc. di azoto a 11°,5 e 755 mm.

E in parti centesimali:

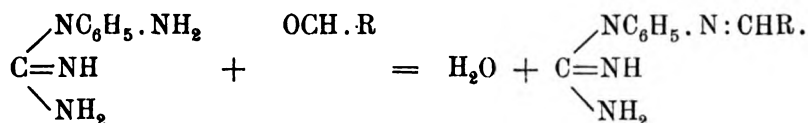
	trovato	calcolato
C =	62,50	62,50
H =	5,89	6,08
N =	24,22	24,34

È assai solubile nell'alcool, discretamente nel benzolo e poco nell'acqua: si scioglie bene negli alcali come negli acidi diluiti. Dalla soluzione cloridrica si prepara facilmente il picrato e il cloroplatinato, sostanze cristalline che non vennero analizzate.

Seconda Parte.

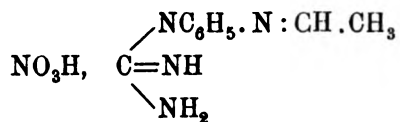
Sulla amidofenilguanidina.

L'amidofenilguanidina mostra un comportamento assai differente da quello del suo isomero. Essa infatti rappresentando una idrazina secondaria assimetrica ha un gruppo (NH_2) idrazinico col quale può reagire facilmente colle aldeidi e cogli acetoni secondo il seguente schema

$$C\begin{cases} NC_6H_5.NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases} + OCH.R = H_2O + C\begin{cases} NC_6H_5.N:CHR. \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Veramente le reazioni non vennero fatte colla amidofenilguanidina libera, giacchè si ottiene con difficoltà, ma col nitrato della base che è il sale che si ottiene come primo prodotto della preparazione [1]. Del resto la condensazione avvenendo soltanto in presenza di un pò d'acido libero sarebbe stato in ogni modo conveniente salificare la base. Le reazioni furono sempre eseguite in soluzione acquosa e in presenza di piccole quantità di acido nitrico; i prodotti ottenuti avendo anch'essi proprietà basiche si ottennero perciò sotto forma di nitrati.

Il nitrato di benzilidenamidofenilguanidina è il prodotto che serve alla preparazione della amidofenilguanidina e perciò si trova descritto nella memoria citata. Anzi di questa sostanza si descrissero allora altri sali, nonchè la base libera. Dei prodotti di condensazione con altre aldeidi ci siamo limitati ai soli nitrati.

Nitrato di etilidenamidofenilguanidina

$$NO_3H,\ C\begin{cases} NC_6H_5.N:CH.CH_3 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Gr. 2 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti in poca

(1) Gazz. chim. it. XXVI *b*. 179.

acqua e, resa acida la soluzione con qualche goccia di acido nitrico, vi si fece gorgogliare una corrente di aldeide acetica ottenuta per ebullizione della paraldeide con acido solforico. A principio del gorgogliamento si separa una certa quantità di materia cristallina, mentre il liquido si scalda spontaneamente, in seguito la sostanza si ridiscioglie e si cessa il passaggio dell' aldeide quando si giudica dall'odore che se ne sia aggiunto un eccesso. Evaporando la soluzione a leggero calore il liquido depone per raffreddamento dei piccoli aghetti bianchi fs. a 182°.

gr. 0,174 di sostanza seccata a 100° dettero 45 cc. di azoto a 28° e 756 mm.

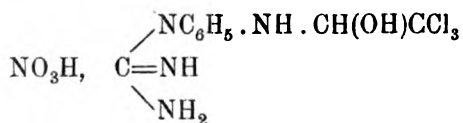
gr. 0,2837 di sostanza dettero gr. 0,4699 di anidride carbonica e gr. 0,141 di acqua.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	45,15	45,18
H =	5,52	5,43
N =	29,15	29,28

Questo sale è assai solubile nell'alcool e nell'acqua, in soluzione acida all'ebullizione si scinde nei suoi costituenti e l'aldeide essendo trasportata dal vapore rimane poi in soluzione il nitrato di amidofenilguanidina.

Nitrato di cloralamidofenilguanidina

$$NO_3H,\quad C\begin{cases} NC_6H_5 . NH . CH(OH)CCl_3 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Il cloralio a differenza dell'aldeide benzoica e acetica agisce coll'amidofenilguanidina per addizione, o per meglio dire, si elimina una molecola d'acqua considerandolo come idrato, forma secondo la quale fu adoprato nella reazione. Del resto questo comportamento tanto il cloralio quanto il butilcloralio lo dimostrano anche con altre amine.

Gr. 2 di nitrato della base furono sciolti in poca acqua calda e alla soluzione si aggiunsero gr. 1,64 di cloralio idrato pure sciolto in poca acqua. In questo caso non vi fu bisogno di acidulare la soluzione perchè la reazione avvenisse essendo il cloralio sempre un pò acido di per sè. Dopo 24 ore cominciò a deporsi il prodotto che aumentò lentamente. Ricristallizzato da poca acqua si ebbe in cristallini aghiformi sottili fs. a 130°.

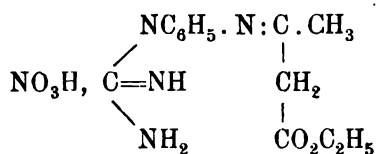
gr. 0,3007 di sostanza seccata a 100° dettero 50,2 cc. di azoto a 20° e 757 mm.

gr. 0,1254 di sostanza col metodo di Vohlard, consumarono 6,2 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondente a gr. 0,02414 di cloro.

	trovato p. %	calcolato
N =	19,36	19,38
Cl =	29,17	29,54

La molecola di acqua in più che contiene a confronto degli altri prodotti è veramente di costituzione perchè non la perde neppure al punto di fusione. È assai solubile nell'alcool e nell'acqua. Bollito a lungo in soluzione acida sviluppa acido cloridrico.

Nitrato dell'etere acetacetoamidofenilguanidina

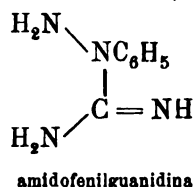
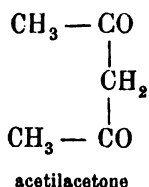
$$NO_3H,\ C\begin{cases} NC_6H_5 . N:C.CH_3 \\ =NH \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ NH_2 \qquad\quad CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

Gr. 4,5 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti a leggero calore in 10 cc. di acqua con qualche goccia di acido nitrico e quindi si aggiunsero gr. 3,9 di etere acetacetico. Dopo 24 ore di riposo si raccolse una buona quantità di prodotto cristallino che fu separato e purificato cristallizzandolo dall'acqua in cui è abbastanza solubile e così si ebbe in cristallini corti fs. a 160°.

gr. 0,2300 di sostanza dettero 41,7 cc. di azoto a 12° e 749 mm.

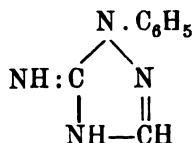
	trovato p. %	calcolato
N =	21,34	21,53

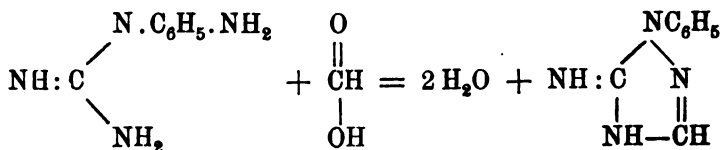
Questa sostanza aveva per noi molto interesse giacchè speravamo che sarebbe stato probabile eliminare da essa una molecola di alcool ed avere così, come si vede facilmente dalla formula, la chiusura di una catena a sette atomi. Per quanto si sia cercato in svariati modi di arrivare a questo risultato, non fu possibile riuscire all'intento. Diciamo anche che lo scopo principale di queste ricerche sull'amidofenilguanidina era appunto la sintesi di catene eptagonali e perciò abbiamo tentato anche la reazione coll'acetilacetone, la quale schematicamente ci mostrava la possibilità della formazione di un composto eterociclico eptagonale come si vede mettendo opportunamente in confronto le formule delle due sostanze

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_2 \\ \qquad\quad | \\ CH_3 - CO \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} H_2N \diagdown \\ \qquad\; NC_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; C = NH \\ H_2N \diagup \end{array}$$

acetilacetone — amidofenilguanidina

Anche in questo caso i molteplici tentativi fatti non ci dettero il risultato cercato. Composti eterociclici eptagonali è ben vero che furono descritti; ma è da notarsi il fatto che essi sono tutti a legami semplici, fuori che uno il quale avrebbe un doppio legame. Le sostanze che potevano formarsi nelle nostre reazioni avrebbero invece dovuto avere due doppi legami.

1 Fenil-5 metiltriazolina

$$\begin{array}{c} N\,.\,C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH:C \qquad N \\ | \qquad\quad \| \\ NH - CH \end{array}$$

Questa sostanza si ottiene per l'azione dell'acido formico sull'amidofenilguanidina e lo schema della reazione può rappresentarsi nel seguente modo:

$$NH:C\begin{array}{l} \diagup N\,.\,C_6H_5\,.\,NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \| \\ CH \\ | \\ OH \end{array} = 2\,H_2O + \begin{array}{c} NC_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH:C \qquad N \\ | \qquad\quad \| \\ NH - CH \end{array}$$

Il prodotto è isomero alla 1 fenil-3 metiltriazolina descritta dal D.r Cuneo e preparata in modo simile colla fenilamidoguanidina [1].

Gr. 4 di nitrato di amidofenilguanidina furono mescolati con gr. 1,24 di formiato sodico secco ed aggiunti 10 cc. di acido formico cristallizzabile, si scaldò per un'ora all'ebullizione in un matraccio congiunto a smeriglio con un tubo refrigerante a bolle; indi si scacciò a b. m. l'eccesso di acido formico e il residuo si riprese con potassa diluita facendo bollire per un pò di tempo e ciò per saponificare qualche pò di derivato formilico che potesse essersi formato colla triazolina. Dal liquido alcalino per concentrazione si separò il prodotto in lunghi aghi bianchi lucenti fs. a 157°.

gr. 0,263 di sostanza dettero gr. 0,5818 di anidride carbonica e gr. 0,1253 di acqua;

gr. 0,1564 di sostanza dettero 48,2 cc. di azoto a 20° e 75⁰ mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	60,30	60,00
H =	5,29	5,00
N =	35,17	35,00

È a freddo molto solubile nell'alcool, poco nell'acqua e nel benzolo; assai a caldo. Ha proprietà basiche e forma sali ben definiti.

Picrato di 1 fenil-5 imidotriazolina $C_8H_8N_4$, $C_6H_3N_3O_7$.

La base sciolta in acqua acidulata con acido cloridrico per aggiunta di acido picrico dà il picrato in fiocchi gialli formati di sottilissimi aghetti leggeri. Cristallizzato dall'acqua bollente si ebbero aghi setacei gialli fs. a 175° poco solubili nell'acqua, assai nell'alcool.

gr. 0,1416 di sostanza dettero 31,2 cc. di azoto a 26° e 758 mm.

[1] Gazz. chim. it. XXIX, I, p. 12.

	trovato p. %	calcolato
N =	25,21	25,19

Cloroplatinato di fenilimidotriazolina $(C_8H_8N_4 . HCl)_2 PtCl_4$.

Si ottiene aggiungendo cloruro di platino alla soluzione cloridrica concentrata della base. Si separa in cristallini fs. a 197° che furono raccolti, lavati con acqua e seccati a 100°.

gr. 0,230 di sostanza dettero gr. 0,0625 di platino.

	trovato p. %	calcolato
Pt =	27,17	26,91

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Genova.

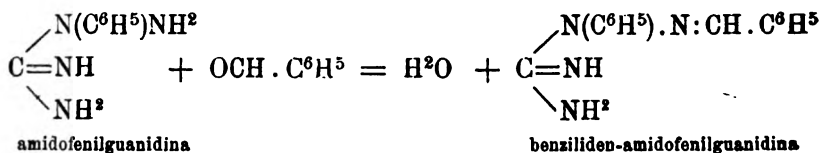
Composti dell'amidofenilguanidina colle aldeidi e coi chetoni;

di G. PELLIZZARI e R. RICKARDS.

(*Giunta il 14 marzo 1901*).

L'amidofenilguanidina fu separata da uno di noi dal prodotto della reazione fra il cloridrato di fenilidrazina e la cianamide, approfittando della facilità colla quale la base reagisce coll'aldeide benzoica per dare un composto benzilidenico il cui nitrato è poco solubile nell'acqua [1].

$$C\begin{cases} N(C^6H^5)NH^2 \\ =NH \\ NH^2 \end{cases} + OCH.C^6H^5 = H^2O + C\begin{cases} N(C^6H^5).N:CH.C^6H^5 \\ =NH \\ NH^2 \end{cases}$$

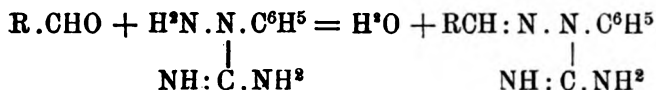
amidofenilguanidina — benziliden-amidofenilguanidina

Era questo il primo composto dell'amidofenilguanidina con una aldeide, del quale oltre il nitrato fu descritto il picrato, il cloro-

[1] G. Pellizzari. Nuovi derivati dell'amidoguanidina. Gazz. Chim. it., XXVI, p. II, p. 179.

platinato ed anche la base libera. Nel lavoro poi pubblicato in questo stesso fascicolo della Gazzetta chimica da uno di noi e dal Dott. Roncagliolo [1] furono descritti i composti ottenuti dal nitrato di amidofenilguanidina coll'aldeide acetica, coll'etere acetacetico e col cloralio risultando nei primi due casi una condensazione per eliminazione di acqua, e col clorario un prodotto di addizione come del resto era già stato ottenuto anche per altre amine.

Attesa la facilità colla quale queste reazioni si compiono e la poca solubilità dei nitrati e picrati dei composti che ne resultano, ci parve utile estendere le ricerche ad altre aldeidi e acetoni per stabilire come e quando l'amidofenilguanidina possa servire di reattivo per riconoscere quest'importante classe di composti e separarli da miscele complesse.

La reazione può essere espressa dalla seguente equazione generale:

$$R.CHO + \underset{\substack{| \\ NH:C.NH^2}}{H^2N.N.C^6H^5} = H^2O + \underset{\substack{| \\ NH:C.NH^2}}{RCH:N.N.C^6H^5}$$

ed avviene in soluzione acquosa o alcoolica purchè sia leggermente acida per acido libero minerale. È dunque necessario impiegare un sale dell'amidofenilguanidina ed è raccomandabile il nitrato perchè è il sale che si prepara più facilmente e perchè i prodotti di condensazione danno così un nitrato in generale poco solubile e perciò facilmente separabile e caratterizzabile. Oltre al nitrato, anche i picrati di questi composti sono poco solubili.

La reazione fu provata col furfurolo, coll'aldeide salicilica e metanitrobenzoica, col citrale e colla vanillina, e con tutte queste aldeidi si ebbe un prodotto che si potè facilmente separare come nitrato fuori che per la vanillina il cui prodotto fu separato come picrato.

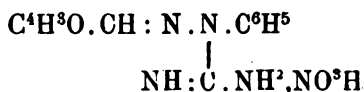
Di composti chetonici, oltre che con l'etere acetacetico già fatto reagire da Pellizzari e Roncagliolo, si ebbe un prodotto coll'acetofenone, mentre non reagirono, almeno nelle solite condizioni, l'acetone, il benzofenone e il benzile. Si provarono anche il glucosio

[1] Sopra le fenilamidoguanidine isomeriche.

ordinario e il lattosio ma da essi si ebbero dei prodotti sciropposi dai quali non ci fu possibile separare nessun prodotto cristallizzato.

Tenendo conto anche di quanto resulta dai due precedenti lavori sull'amidofenilguanidina, possiamo dire che essa dà composti caratteristici con quasi tutte le aldeidi studiate, mentre coi composti chetonici soltanto per alcuni si hanno dei prodotti di condensazione. Queste sostanze bollite in acqua acidulata si sdoppiano facilmente nei loro costituenti.

Nitrato di furfurolamidofenilguanidina.

$$C^4H^3O.CH:N.N.C^6H^5$$
$$NH:C.NH^2,NO^3H$$

Grammi 8 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti a leggero calore in poca acqua e quindi si aggiunsero gr. 3,6 di furfurolo frescamente ridistillato e tre goccie di acido nitrico diluito. Dopo qualche ora si separò il prodotto in cristalli di discreta grandezza un po' giallicci, che furono purificati cristallizzandoli prima dall'acqua con un po' di carbone animale e dopo dall'alcool.

Gr. 0,2701 di sostanza dettero gr. 0,4892 di anidride carbonica e gr. 0,1106 di acqua.

Gr. 0,1652 di sostanza dettero 35 c. c. di azoto a 21°,8 e 754 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	49,38	49,48
H =	4,51	4,46
N =	24,33	24,05

Il nitrato di furfurol-amidofenilguanidina si presenta in bei cristalli prismatici, bianchi, trasparenti fs. a 171° con decomposizione. Nell'acqua e nell'alcool non è molto solubile a freddo, ma assai a caldo. È pochissimo solubile anche a caldo nel cloroformio, nell'etere e nel benzolo ed è insolubile nella ligroina. Se il composto si prepara con furfurolo che pel tempo sia diventato scuro, si ottiene un prodotto sempre in grossi cristalli ma rosso-bruni come il granato.

Picrato di furfurolamidofenilguanidina $C^{12}H^{12}N^4O, C^6H^3N^3O^7$

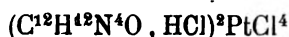
Si ottenne per aggiunta di acido picrico ad una soluzione acquosa del sale precedente. Si ebbe un precipitato cristallino che purificato dall'alcool dette degli aghi che fondono a 218° decomponendosi.

Gr. 0,1578 di sostanza dettero 29,5 c.c. d'azoto a 24° e 760 mm.

	trovato °/₀	calcolato
N =	21,44	21,44

È pochissimo solubile in acqua fredda, discretamente a caldo. Dall'alcool in cui è poco solubile a freddo e assai a caldo si ottiene ben cristallizzato.

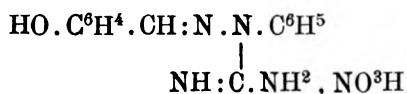
Cloroplatinato di furfurolamidofenilguanidina

$$(C^{12}H^{12}N^4O, HCl)^2PtCl^4$$

Precipitò in forma di piccoli cristalli giallo aranciati, aggiungendo cloruro platinico ad una soluzione concentrata acquosa cloridrica del nitrato della base. Fonde a 207° con decomposizione ed è pochissimo solubile a freddo nell'acqua e nell'alcool.

Gr. 0,2368 di sostanza dettero gr. 0,054 di platino.

	trovato °/₀	calcolato
Pt =	22,80	22,49

Nitrato di saliciliden-amidofenilguanidina

$$HO.C^6H^4.CH:N.N.C^6H^5$$
$$NH:C.NH^2, NO^3H$$

Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina sciolti in poca acqua a leggero calore, furono trattati con gr. 4,5 di aldeide salicilica aggiungendo due o tre goccie di acido nitrico diluito. Dopo poco si depose il composto di condensazione in bei cristallini un po' giallicci che furono cristallizzati dall'alcool ottenendo un prodotto in

cristalli lamellari, splendenti spesso aggruppati che fondono a 207°-208° con decomposizione. Il rendimento del prodotto greggio fu di gr. 8,50.

Gr. 0,270 di sostanza dettero gr. 0,525 di anidride carbonica e gr. 0,1197 di acqua.

Gr. 0,1969 di sostanza dettero 37,4 c. c. d'azoto a 25° e 761 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	53,00	52,99
H =	4,92	4,73
N =	21,78	22,08

Il nitrato di salicilidenamidofenilguanidina, sia quando si separa dalla reazione o meglio quando cristallizza dall'alcool è bianco, ma alla luce, col tempo diventa giallo-rossastro. Nell'acqua fredda si scioglie assai poco, mentre in acqua bollente è discretamente solubile. Nell'alcool è molto solubile a caldo e non si scioglie nella benzina, nell'etere e nella ligroina.

Picrato di salicilidenamidofenilguanidina $C^{14}H^{14}N^4O\ ,\ C^6H^3N^3O^7$.

Si ottenne per aggiunta di acido picrico ad una soluzione fatta a caldo del sale precedente e si separò in aghi gialli che furono purificati dall'alcool da cui si ottengono sottilissimi aghetti fusibili a 254° con decomposizione.

Gr. 0,1672 di sostanza dettero 30 c. c. d'azoto a 24°,6 e 756 mm.

	trovato %	calcolato
N =	20,46	20,28

Questo picrato è quasi insolubile a freddo, discretamente a caldo nell'acqua e poco più nell'alcool.

Cloroplatinato di salicilidenamidofenilguanidina

$(C^{14}H^{14}N^4O\ ,\ ClH)^2PtCl^4$

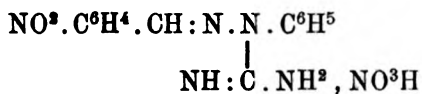
Precipitò sotto forma di cristallini giallo-aranciati aggiun-

gendo cloruro platinico alla soluzione acquosa concentrata del nitrato della base a cui era stato aggiunto un po' di acido cloridrico concentrato. Fonde a 220-221^0 ed è pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcool a freddo e ben poco anche a caldo.

Gr. 0,3848 di sostanza seccata a 100^0 dettero gr. 0,0822 di platino.

	trovato °/₀	calcolato
Pt =	21,36	21,22

Nitrato di m-nitrobenzilidenamidofenilguanidina

$$NO^2.C^6H^4.CH:N.N.C^6H^5$$
$$NH:C.NH^2, NO^3H$$

Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina e gr. 5,6 di aldeide *m*-nitrobenzoica furono sciolti nell'alcool a leggero calore e alla soluzione si aggiunsero due o tre goccie di acido nitrico diluito. Dopo poco tempo il prodotto si depose come massa dura, trasparente, compatta, chè venne sciolta in alcool bollente, e così per raffreddamento si ebbero dei mammelloni formati da cristallini bianchi che si purificarono cristallizzandoli nuovamente dall'alcool.

Gr. 0,242 di sostanza dettero gr. 0,429 di anidride carbonica e gr. 0,089 di acqua.

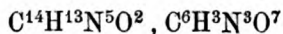
Gr. 0,1426 di sostanza dettero 30,3 c. c. d'azoto a 23^0,4 e 758 mm.

E in parti centesimali:

	trovato °/₀	calcolato
C =	48,29	48,55
H =	4,03	4,04
N =	24,39	24,27

Questo nitrato è in piccoli aghetti bianchi che a 199^0 fondono decomponendosi: è poco solubile nell'acqua fredda, molto a caldo, discretamente solubile a freddo nell'alcool e solubilissimo a caldo. Negli altri comuni solventi è poco o punto solubile.

Picrato di m-nitrobenzilidenamidofenilguanidina

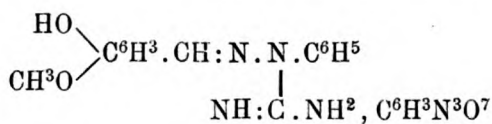
$C^{14}H^{13}N^5O^2, C^6H^3N^3O^7$

Sciolto il sale precedente nell'alcool caldo si aggiunse poco a poco la quantità necessaria di acido picrico in soluzione acquosa e satura e così si ebbe il picrato della base in aghetti gialli che furono raccolti e purificati dall'alcool.

Gr. 0,1631 di sostanza dettero 31,1 c. c. di azoto a 24° e 754 mm.

	trovato °/o	calcolato
N =	21,73	21,87

Il picrato è in aghetti giallo-oro che a 250° fondono decomponendosi; pochissimo solubile nell'acqua fredda, discretamente solubile nell'alcool freddo e molto a caldo.

Picrato di vanillidenamidofenilguanidina

$$\begin{array}{l} HO \diagdown \\ \quad\quad\;\; C^6H^3.CH:N.N.C^6H^5 \\ CH^3O \diagup \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH:C.NH^2, C^6H^3N^3O^7 \end{array}$$

Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina e gr. 5,7 di Vanillina (proporzioni equimolecolari) furono sciolti in poco alcool e la soluzione fu resa acida con poche goccie di acido nitrico. Lasciato il liquido in riposo per due giorni nulla era cristallizzato: concentrando la soluzione a freddo nell'essiccatore, si ebbe uno sciroppo che non voleva cristallizzare. Ciò fece supporre che la reazione si fosse compiuta, ma che il nitrato formato, per la sua troppa solubilità ed anche perchè impuro, non si separasse e quindi con questo sciroppo si preparò direttamente il picrato diluendolo in molta acqua ed aggiungendo acido picrico fino a che si formava un precipitato giallo per aggiunta di nuovo reattivo.

Il prodotto così ottenuto è già cristallino e fu purificato con successive cristallizzazioni dall'alcool finchè il punto di fusione rimase costante.

Gr. 0,2242 di sostanza dettero gr. 0,402 di anidride carbonica e gr. 0,0762 di acqua.

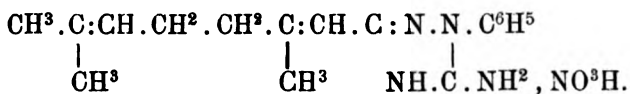
Gr. 0,137 di sostanza dettero 22,2 c. c. d'azoto a $10^0,7$ e 759 mm.

E su 100 parti:

	trovato °/₀	calcolato
C =	48,88	49,12
H =	3,74	3,70
N =	19,44	19,10

Questo picrato ottenuto dall' alcool si presenta in aghetti che a 234° fondono decomponendosi; è quasi insolubile nell' acqua fredda e poco anche a caldo; nell' alcool pure si scioglie poco a freddo, ma discretamente a caldo. Dal liquido sciropposo della preparazione che contiene certamente il nitrato del composto, si cercò di preparare il cloroplatinato per aggiunta di cloruro di platino, ma si ebbe un prodotto scuro che conteneva evidentemente del platino ridotto, forse dovuto all' azione riducente di un pò di amidofenilguanidina che era rimasta inalterata.

Nitrato di citralamidofenilguanidina

$$\begin{array}{l} CH^3.\underset{|}{C}:CH.CH^2.CH^2.\underset{|}{C}:CH.C:N.N.\underset{|}{C^6H^5} \\ \quad\;\; CH^3 \qquad\qquad\quad\; CH^3 \qquad NH.C.NH^2, NO^3H. \end{array}$$

Il citrale adoprato era quello commerciale che ci proveniva dalla casa Haen e non fu purificato. Gr. 6 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti in 30 c. c. di acqua a leggero calore e dopo aggiunte due o tre goccie di acido nitrico diluito, vi si versarono gr. 5 di citrale e 6 c. c. di alcool. Si ebbero così due liquidi non miscibili dei quali il più leggero e gialliccio conteneva il citrale e che si agitarono sovente per facilitare la reazione. Dopo 24 ore vi era un'abbondante quantità di sostanza solida bianca cristallina. In qualche altra preparazione il prodotto stentava a separarsi cristallino e si aveva soltanto un olio denso; però aggiungendo un cristallino del prodotto solido già avuto, la cristallizzazione avveniva facilmente. Separato il prodotto alla pompa, se ne ottenne

dell'altro dall'acque madri che si erano diluite per l'acqua di lavaggio. Da 5 gr. di citrale si ottenne complessivamente gr. 6,5 di prodotto. Si può purificare sciogliendolo prima in poco alcool, in cui è solubilissimo; e quindi diluendo con acqua, la cristallizzazione avviene più facilmente iniziandola con un cristallino.

Gr. 0,250 di sostanza dettero gr. 0,5378 di anidride carbonica e gr. 0,1613 di acqua.

Gr. 0,1585 di sostanza dettero 27,2 c.c. d'azoto a 14° e 749 mm.

E su 100 parti:

	trovato %	calcolato
C =	58,64	58,76
H =	7,16	7,20
N =	20,11	20,11

Nell'acqua fredda è pochissimo solubile, ma vi si scioglie assai a caldo e nel raffreddarsi dà facilmente un olio che cristallizza con difficoltà se non si aggiunge una traccia di prodotto già cristallizzato. Nell'alcool è solubilissimo anche a freddo e per evaporazione fa come con l'acqua. Nell'etere è pochissimo solubile: è molto solubile nel benzolo e nel cloroformio. Comincia a rammollirsi a 110° e fonde completamente verso 120°.

Picrato di citralamidofenilguanidina $C^{17}H^{24}N^{4}, C^{6}H^{3}N^{3}O^{7}$

Si ottenne aggiungendo acido picrico ad una soluzione alcoolica del nitrato e così si ebbe un precipitato cristallino che purificato cristallizzandolo due volte dall'alcool fondeva a 166-170° con decomposizione.

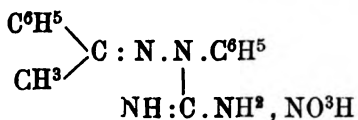
Gr. 0,1917 di sostanza dettero 31,8 c. c. d'azoto a 10° e 734 mm.

	trovato %	calcolato
N =	19,30	19,10

È pochissimo solubile nell'acqua fredda e poco anche a caldo: si scioglie bene nell'alcool bollente da cui si ottiene in squamette gialle splendenti. Dati i punti di fusione non netti tanto del ni-

trato che del picrato è probabile che esistano due isomeri, come ottenne Tiemann colla semicarbazide. Per separarli occorrerebbe operare in quantità più grandi di prodotti di quelli che noi avevamo a nostra disposizione.

Nitrato di acetofenonamidofenilguanidina

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C : N . N . C^6H^5 \atop \qquad\qquad\quad | \atop \qquad\qquad NH : C . NH^2 , NO^3H$$

Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina e gr. 4,5 di acetofenone furono sciolti in soluzione acquosa-alcoolica, rendendola acida, come al solito, con poco acido nitrico. Si separò dopo poco il prodotto in cristallini bianchi trasparenti e il rendimento fu di gr. 8,5. Il nitrato ottenuto fu purificato dall'alcool e si ebbe in bei cristallini incolori appiattiti e lucenti fs. a 181° decomponendosi.

Gr. 0,2245 di sostanza dettero gr. 0,4724 di anidride carbonica e gr. 0,1175 di acqua.

Gr. 0,1454 di sostanza dettero 27,7 c. c. di azoto a 14°,7 e 752 mm.

E in parti centesimali:

	trovato %	calcolato
C =	57,37	57,14
H =	5,47	5,39
N =	22,35	22,22

Questo nitrato si scioglie pochissimo a freddo tanto nell' acqua che nell'alcool, meglio si scioglie a caldo specialmente nell'alcool: negli altri ordinari solventi è poco o punto solubile.

Picrato di acetofenonamidofenilguanidina $C^{15}H^{16}N^4 , C^6H^3N^3O^7$

Si ottenne trattando con acido picrico una soluzione alcoolica del nitrato precedente e precipita come polvere cristallina gialla che fu purificata con due successive cristallizzazioni dall'alcool.

Gr. 0,1686 di sostanza dettero 29,5 c. c. d'azoto a 15°,8 e 759 mm.

	trovato °/o	calcolato
N =	20,64	20,37

Il picrato fonde con decomposizione a 220-221° e soltanto a caldo si scioglie bene nell'alcool e discretamente nell'acqua.

Come già abbiamo detto in principio fu provata la reazione col benzofenone e col benzile senza però ottenere i relativi prodotti di condensazione. Col benzile era a sperarsi che potessero eliminarsi due molecole d'acqua per una di amidofenilguanidina per formare un composto a catena chiusa come Thiele e Stange avevano similmente ottenuto colla semicarbazide e il benzile (1). Col gliossale fu fatta una prova qualitativa e si vide che si era formato un prodotto cristallizzato che non venne ulteriormente studiato. Col glucosio e col lattosio non si ebbero i rispettivi composti di condensazione.

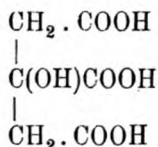
Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulla costituzione dei derivati dell'acido citrico;

del Dott. GUIDO SCHIAVON.

(*Giunta il 28 marzo 1901*).

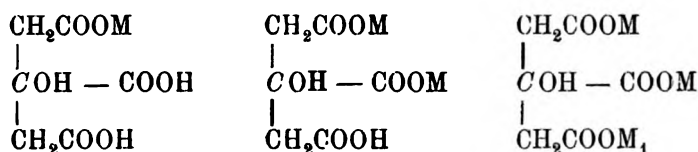
Dalle diverse sintesi che sono state fatte dell'acido citrico (2), dal suo comportamento nella formazione dei derivati, dai suoi prodotti di decomposizione, dal suo comportamento verso i reagenti diversi e dagli studi termici fatti recentemente da Massol (3) risulta ch'esso è un acido tribasico tetratomico e precisamente della formula di costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_2 . COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array}$$

(1) Liebig's Ann. 283, p. 27.

(2) Grimaux e Adam, Andreoni e Kekulè, Haller ed Heldt, Dunschmann (Dissert. inaug. Erlangen 1886).

(3) Chem. Central-Blatt, 1892, I, 665.

Da questa formula noi deduciamo che dei tre atomi di carbonio carbossilici, due si trovano nella stessa posizione nella molecola, mentre il terzo è in posizione diversa; poichè mentre i primi due sono entrambi legati per la loro quarta valenza ad un gruppo CH_2, l'altro invece è legato ad un gruppo C(OH). Ne viene di conseguenza che nella formazione dei derivati, a seconda che reagisce l'uno piuttosto che l'altro carbossile dovrebbero formarsi dei composti tra loro isomeri, il che non venne finora constatato. Per la determinazione di questi isomeri ci potranno servire le costanti fisiche (potere rotatorio, forma cristallina, punto di fusione, ecc.) e specialmente il potere rotatorio. Poichè nei derivati mono- e bisostituiti e nei misti a seconda dei casi si avrebbe un carbonio asimmetrico e quindi per la teoria di Le Bel e Vant' Hoff si dovrebbero osservare delle forme attive alla luce polarizzata. Questo carbonio è il mediano della catena come si rileva dalle seguenti formule:

$$
\begin{array}{lll}
CH_2COOM & CH_2COOM & CH_2COOM \\
| & | & | \\
\mathit{C}OH - COOH & \mathit{C}OH - COOM & \mathit{C}OH - COOM \\
| & | & | \\
CH_2COOH & CH_2COOH & CH_2COOM_1
\end{array}
$$

C = carbonio asimmetrico

M ed M_1 = metalli o radicali diversi.

E determinata una forma attiva, secondo la teoria stessa, ne deve esistere anche la sua antipode.

Se in questo esame polarimetrico non osserviamo alcuna azione sulla luce, dobbiamo concludere o che non vi è alcun carbonio asimmetrico, oppure, formandosi le due forme di attività opposta in quantità eguale, l'attività dell'una neutralizzando l'attività dell'altra, darebbe luogo ad un prodotto inattivo. In questo caso si dovrà operare lo sdoppiamento delle diverse forme coi metodi ben noti dovuti a Pasteur.

Con questo concetto ed allo scopo di provare se con la parziale o totale sostituzione dell'idrogeno carbossilico si giunge alla preparazione di composti isomeri, ho intrapreso delle esperienze cercando di esaminare i prodotti che si formano quando si neutralizzi

parzialmente l'acido citrico con una data base o si faccia la neutralizzazione completa con due basi adoperate successivamente. Ho cercato di ottenere i varî composti agendo in maniere differenti, così ad es. saturando l'acido per $^{2}/_{3}$ con una data base e neutralizzando poi esattamente con un'altra, o saturando prima per $^{1}/_{3}$ con l'ultima base e neutralizzando tosto con la prima. Malgrado le difficoltà che s'incontrano sia nella cristallizzazione della maggior parte dei sali, sia nella separazione eventuale dei varî isomeri era ed è mio intendimento di estendere le ricerche ai derivati: *sali, eteri* ed *ammidi.*

Intanto credo non inutile di pubblicare i risultati delle poche esperienze qui sotto descritte relative ad alcuni composti salini, esperienze le quali furono fatte negli ultimi mesi dello scorso anno scolastico allo scopo di corredare la dissertazione da me presentata su questo argomento pel conseguimento della laurea in chimica e farmacia.

Sale biammonico $C_6H_6O_7(NH_4)_2$.

Lo ottenni dopo parecchi giorni in cristalli separati atti a potersi studiare da una soluzione concentrata abbandonandola ad evaporazione spontanea. I cristalli secondo Heusser dovrebbero essere emiedrici tanto a destra che a sinistra, invece in quei pochi cristalli da me ottenuti il prof. Panebianco potè constatare che l'emiedria è in tutti nello stesso senso (a destra).

Inoltre potè determinare che " il piano degli assi ottici è parallelo a 100 — bisettrice acuta positiva perpendicolare a 001 — angolo degli assi ottici grandi ".

La soluzione di questo sale è inattiva alla luce polarizzata, ma dopo l'azione del Penicillium in presenza di sali nutritivi dà un leggero indizio di deviazione a sinistra. — Questo sale fonde a 150°.

Non mi è stato possibile di ottenere la forma monoclina di questo sale che dall'Heldt [1] sarebbe stata ottenuta a bassa temperatura e non da Heusser. Invece neutralizzando una data quan-

[1] Chem. Central-Blatt, anno 1843,

tità d'acido citrico in polvere con soluzione concentrata d'ammoniaca ebbi dopo parecchie ore dei cristalli della composizione: $C_6H_6O_7(NH_4)_2 . {}^1/_2 H_2O$.

Difatto questo sale asciugato all'aria tra carta da filtro mi diede i seguenti risultati:

I. grammi 1,013 di sale fornirono gr. 0,1462 di NH_3
II. „ 0,967 „ „ gr. 0,1394 „

Cioè in 100 parti:

	I.	II.	
Ammoniaca trovata	14,45	14,42	Media 14,435 % di NH_3

La teoria per un sale con $^1/_2$ H_2O richiede di NH_3 14,46 %.

Mentre questo stesso sale dopo essiccazione in stufa ad acqua mi diede invece questi risultati:

I. grammi 0,4325 di sale svolsero gr. 0,0646 di NH_3
II. „ 0,530 „ „ gr. 0,0799 „

Cioè in 100 parti:

	I.	II.	
Ammoniaca trovata	14,93	15,07	Media 15 % di NH_3

Questa differenza di ammoniaca presentata dal sale dopo essere stato essiccato alla stufa si può spiegare solo ammettendo che esso al calore della stufa perda mezza molecola d'acqua e si converta in sale anidro [$C_6H_6O_7(NH_4)_2$].

Infatti secondo la teoria quest'ultimo dovrebbe contenere 15,02 % di NH_3.

Il sale è solubile in acqua e deliquescente. Esaminato al microscopio, per la sua rapida deliquescenza, si è potuto soltanto osservare che i cristallini appartengono al sistema trimetrico, come l'antecedente, col quale presentano molte somiglianze.

Sale monoammonico $C_6H_7O_7 . NH_4$.

L'ottenni in cristalli abbastanza grandi da una soluzione concentrata di questo sale per lenta evaporazione all'aria. È solubile nell'acqua, un pò deliquescente ed appartiene al sistema triclino. In questi cristalli il prof. Panebianco osservò una proprietà non osservata da Heusser, cioè sfaldatura perfetta secondo una pinacoide. La soluzione è inattiva alla luca polarizzata e così pure dopo l'azione del Penicillium, quindi in questo caso probabilmente non si avrebbe carbonio asimmetrico.

Provai inoltre a preparare il sale *bisodico monoammonico* ($C_6H_5O_7 Na_2 . NH_4$) neutralizzando $^2/_3$ d'una data quantità d'acido citrico con soluzione di carbonato sodico di titolo noto e l'altro terzo con ammoniaca [1].

La soluzione concentrata diede alla luce polarizzata una leggera deviazione a sinistra (divis. 46,7 al polaristrobometro di Wild) diluita si mostrò meno attiva, parrebbe quindi che vi fosse carbonio asimmetrico.

E siccome (secondo la formula di costituzione) qualora nel sale bisodico-monoammonico vi sia un carbonio asimmetrico lo è anche nel *sale bisodico* $C_6H_6O_7(Na)_2H_2O$, così preparai una soluzione di questo sale saturando i due terzi d'una data quantità d'acido citrico con soluzione titolata di carbonato sodico, ed, esaminata questa soluzione al polarimetro, ho trovato che deviava a sinistra

[1] Nel corso delle mie esperienze potei studiare anche il comportamento dell'acido citrico con diversi indicatori, e titolando una soluzione decinormale di acido con soluzione decinormale di potassa pervenni ai seguenti risultati:

Il *tornasole*, la *fenolftaleina*, l'*acido rosolico* e la *tropeolina* OOO in soluzione alcoolica mi indicarono il vero limite di neutralizzazione quando tutti tre gli atomi d'idrogeno carbossilici nella molecola erano sostituiti.

Invece la *tintura di cocciniglia* e il *rosso-congo* mi diedero il limite di reazione a due terzi di saturazione, cioè quando tutto l'acido si era trasformato nel sale bimetallico.

La soluzione alcoolica di *tropeolina* OO inoltre mi indicò il limite di reaziene solo ad un terzo di saturazione.

Il *lakmoide* si comporta regolarmrnte come i primi, ma a due terzi circa di saturazione comincia a virare al violaceo con riflessi rossi, il che non si ossesva ad es. con l'acido solforico.

L'*aranciato di metile* non si presta tanto bene per la titolazione dell'acido citrico, però pare che si comporti come la tropeolina OO.

appena sensibilmente la luce (divis. 49,5) e che tale deviazione subiva un lievo aumento (divis. 49,2) invece che diminuzione aggiungendo al liquido $^1/_3$ del suo volume di soluzione di borace.

Adunque anche in questo sale si avrebbe indizio della presenza d'un atomo di carbonio asimmetrico.

Ora per vedere se queste traccie di attività fossero indipendenti dalla presenza dell'atomo di carbonio asimmetrico, esaminai al polarimetro una soluzione di citrato sodico neutro e questa si presentò completamente inattiva. Dal sale neutro preparai poi una soluzione di sale bisodico aggiungendovi una quantità di acido citrico che corrispondesse a metà di quella stata prima neutralizzata dal carbonato sodico e questo sale alla luce polarizzata venne trovato completamente inattivo.

Adunque il sale ottenuto in quest'ultimo modo parrebbe si comportasse un pò differentemente alla luce da quello ottenuto per saturazione di $^2/_3$ d'una data quantità d'acido citrico con soluzione esattamente titolata di carbonato sodico.

Riguardo a questa differenza, benchè tenue, accenno il fatto, ma mi riservo di fare ulteriori prove.

I cristalli del sale bisodico ($C_6H_6O_7Na_2.H_2O$), la cui soluzione avrebbe manifestata leggera deviazione, furono esaminati dal prof. Panebianco dal quale vennero così caratterizzati: " Cristalli aghiformi piccoli che al microscopio mostrano la combinazione (100) (001) (110) allungati secondo [010]. L'angolo 110 con $\bar{1}10$ è molto grande. L'estinzione è parallela a [010] e la doppia rifrazione negativa sulla 001 nel senso dell'allungamento. In alcuni cristalli si trova (010), talchè i cristalli sono delle lunghe tavole rettangolari smussate ai quattro angoli. Piano degli assi ottici parallelo a 100, bisettrice acuta perpendicolare a 001, angolo degli assi ottici piuttosto grande. Sistema trimetrico. "

Preparai inoltre il sale *monoammonico-bisodico* nella maniera inversa a quella sopradescritta, cioè neutralizzando una soluzione di citrato monoammonico con soluzione di carbonato sodico. Concentrate la soluzione a b. m. l'abbandonai ad evaporazione spontanea come l'antecedente, ma non fu possibile ottenerne ancora cristalli. La soluzione contiene ammoniaca ed esaminata al polarimetro trovai, come l'antecedente, che è un pò attiva alla luce. Quindi questo sale si comporterebbe come il precedente.

Tentai di preparare il sale *bisodico-monozincico* $(C_6H_5O_7)_2Na_4Zn$ neutralizzando una data quantità di soluzione di sale bisodico con carbonato di zinco, ma non ebbi risultati soddisfacenti.

Ho tentato inoltre di preparare il *sale bizincico* ($C_6H_6O_7Zn$) che non era stato finora ottenuto, neutralizzando una data quantità di acido citrico con $ZnCO_3$ e al composto così ottenuto aggiungendo tanto acido citrico quanto la metà di quello neutralizzato. In questa maniera però ottenni dapprima il sale neutro di zinco sotto forma di precipitato bianco che si mostrò insolubile nella soluzione di acido citrico aggiunta per formare il sale bizincico. E poichè versando ammoniaca nel miscuglio così avuto si poteva avere completa soluzione, aggiunsi ammoniaca in quantità sufficiente per ottenere questo scopo e la soluzione fu concentrata a b. m. e lasciata riposare. Dopo qualche giorno ebbi un deposito biancastro insolubile in acqua e solubile in acido cloridrico diluito. Essiccato nel vuoto prese l'aspetto di una crosta dura che trovai della composizione $C_6H_5O_7NH_4Zn \cdot 2H_2O$ —

Difatto all'analisi ottenni i seguenti risultati:

I. grammi 0,497 di sale svolsero gr. 0,0289 di ammoniaca
II. „ 0,724 „ „ „ 0,04182 „
III. „ 0,9885 di sale diedero gr. 0,3065 di ZnS cioè gr. 0,2053 di Zn —
IV. grammi 0,7945 di sale diedero gr. 0,255 di ZnS che corrispondono a gr. 0,170 di Zn.
V. grammi 0,501 di sale posto in un bagno ad olio in una lenta corrente d'aria per più ore a 90° circa subirono una diminuzione di peso corrispondente a gr. 0,058 dovuta allo sviluppo d'acqua.

Queste quantità determinate mediante l'analisi concordano colle quantità che si calcolano mediante la formula del sale bizincico monoammonico con $2H_2O$ come risulta dalla seguente eguaglianza:

Quantità calcolate		Quantità trovate °/₀				
		I	II	III	IV	V
NH_3	5,51 °/₀	5,74	5,77	—	—	—
Zn	21,10 „	—	—	20,76	21,37	—
H_2O	11,68 „	—	—	—	—	11,57

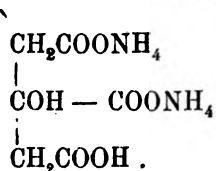
Quindi questo sale non è che citrato bizincico monoammonico con due molecole d'acqua.

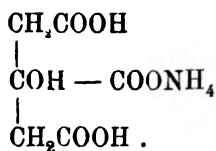
La sua soluzione è inattiva alla luce polarizzata perciò con molta probabilità non contine atomi di carbonio asimmetrico e quindi lo zinco in questo sale sostituirebbe i due atomi d'idrogeno estremi, cioè quelli dei due gruppi (CH_2COOH).

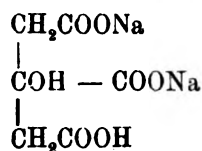
Conclusione.

Da queste poche esperienze si potrebbe trarre la seguente conclusione:

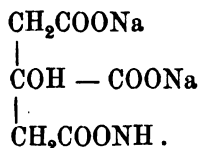
Il sale biammonico, siccome si mostra inattivo alla luce polarizzata prima dell' azione del Penicillium e un pò attivo dopo, potrebbe ammettersi sia originariamente il miscuglio equimolecolare dei due isomeri ottici della formula di struttura:

$$\begin{array}{l} CH_2COONH_4 \\ | \\ COH - COONH_4 \\ | \\ CH_2COOH\,. \end{array}$$

Il sale monoammonico, siccome è inattivo tanto prima che dopo l'azione, sarebbe probabilmente rappresentato dalla seguente formula:

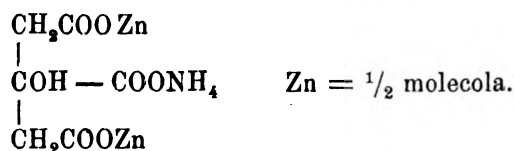
$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ COH - COONH_4 \\ | \\ CH_2COOH\,. \end{array}$$

Il sale bisodico ottenuto secondo il primo metodo descritto precedentemente avrebbe la costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_2COONa \\ | \\ COH - COONa \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

e il sale bisodico monoammonico preparato dal bisodico precedente

nelle due maniere descritte precedentemente, siccome è un pò attivo avrebbe probabilmente la struttura:

$$\begin{array}{l} CH_2COONa \\ | \\ COH - COONa \\ | \\ CH_2COONH . \end{array}$$

Sarebbe invece con gli atomi di sodio legati nei due gruppi (CH_2COOH) il sale bisodico ottenuto col secondo metodo descritto avanti.

Analogamente il sale bizincico monoammonico che si mostra inattivo sarebbe rappresentato dalla formula:

$$\begin{array}{l} CH_2COO\,Zn \\ | \\ COH - COONH_4 \\ | \\ CH_2COOZn \end{array} \qquad Zn = {}^1/_2 \text{ molecola.}$$

Padova. Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università. Gennaio 1901.

Sui processi di determinazione quantitativa dell' acido borico [1];

di G. CARNIELLI.

(*Giunta l' 11 aprile 1901*).

La determinazione quantitativa dell' acido borico con un processo sicuro ed esatto, fu sempre per gli analisti uno dei quesiti che diedero campo a lunghe serie d'indagini svariate senza giungere a soluzioni veramente soddisfacenti. E poichè numerose pubblicazioni furono fatte in proposito, e su alcuni dei processi proposti si sono avute delle opinioni disparate da parte di coloro che hanno tentato di metterli in pratica, credetti opportuno scegliere questo tema per farne argomento della dissertazione da me pre-

[1] Estratto dalla dissertazione presentata per la laurea in chimica e farmacia.

sentata in occasione della laurea in chimica e farmacia e di sottoporre ad esame quelli tra i processi che mi parvero più adottabili o per rapidità d'esecuzione o per esattezza di risultati. Lungo le mie esperienze volli poi fare dei tentativi allo scopo di applicare il processo Föhr al dosamento dell'acido borico per via spettroscopica.

Questa pubblicazione ha lo scopo di render noti i risultati di quelle tra le mie molteplici esperienze che tendono a far modificare migliorandolo taluno dei processi fin qui proposti, o che tracciano la via per l'applicazione del processo spettroscopico.

La maggior parte delle mie esperienze furono rivolte a constatare la bontà dei processi di Berzelius-Stromeyer (1), di Rosenbladt-Gooch (2), di Smith (3) e di Thomson (4). Fu adoperata sempre una soluzione di borace che corrispondeva esattamente al 4 $^0/_0$.

Metodo Berzelius-Stromeyer.—Per questo metodo secondo il quale il boro viene precipitato allo stato di fluoborato potassico, io non posso che confermare l'asserzione del Reischle (5) e di altri, cioè, che questo metodo non è adoperabile pei composti sodici. Io ottenni dei risultati che conducevano ad un percento variabile tra 11 e 14 in più della dose teoricamente richiesta e ciò perchè il fluoborato potassico resta inquinato di forti dosi di fluoruro sodico. E quando volli provare ad applicare il processo su soluzione di borato potassico ottenni dei risultati oscillanti attorno al 4 $^0/_0$ al di sotto del vero e ciò a causa della non completa insolubilità del fluoborato potassico nell'acetato. Per l'applicazione di questo processo, agl'inconvenienti sopra indicati, deve aggiungersi la difficoltà non lieve di avere dell'acido fluoridrico affatto privo di silice, come è richiesto.

Metodo Rosenbladt-Gooch. — Rosenbladt fu il primo che utilizzò la facile volatilità degli eteri dell'acido borico per la determinazione quantitativa di quest'ultimo. Egli però propose d'impiegare

(1) Pogg. Ann. vol. II, pag. 113 (1824); Ann. d. Chem. und Pharm. t. C., p. 82 (1856).

(2) Rosenbladt, Zeitsc. f. analyt. Ch. t. XXVI, pag. 18; Gooch, Chem. Centr. (1887) pagina 1183.

(3) E. Smith. Chem. News t. 46; pag. 286.

(4) Thomson, Chem. Centr. (1893) II, 287.

(5) Zeitsch. f. anorgan. Ch. t. IV, pag. 111.

l'ossido di magnesio per la fissazione dell'etere borico e l'acido solforico per la scomposizione del composto boracifero, e questo modo d'operare come fu provato dal Gooch, dal Montemartini [1], ecc. venne trovato non privo d'inconvenienti, principalmente per la parziale volatilizzazione dell'acido borico, quando si agisce sull'ossido di magnesio che lo ha fissato e pel passaggio nel distillato di acido solforico allo stato di solfato di metile. Ne seguirono le modificazioni radicali fatte dal Gooch sostituendo la calce alla magnesia e l'acido nitrico o l'acetico al solforico, non che i pratici miglioramenti proposti dal Moissan [2]. — Il metodo di Gooch fu trovato non esente di difetti dal Reischle, dal Thaddeeff [3], ecc. Nelle mie esperienze io seguii scrupolosamente tutte le norme date dal Moissan e posso asserire che, sebbene sia paziente e lunga la distillazione per far volatilizzare tutto l'acido borico, facendo l'evaporazione del liquido in crogiuolo di platino con coperchio e della capacità di 20 c. c. in modo da riuscire facile l'investimento con una fiamma a gas e il perfetto arroventamento della calce, e usando la precauzione di aggiungere poi il distillato per piccolissime porzioni, onde coll'evaporazione non rimanesse residuo aderente alla parte superiore delle pareti, nella qual cosa la scomposizione del carbonato si rende ancora un po' difficile, ecc. ecc., si giunge a risultati soddisfacenti. Ciò si può rilevare dallo specchietto seguente ove sono riuniti alcuni risultati che non sarebbero tra i più concordanti:

CaO impiegato	B_2O_3 impiegato	B_2O_3+CaO trovato	B_2O_3 trovato	Differenze	%
0, 408	0, 1463	0, 5495	0, 1415	— 0, 0048	96, 71
0, 430	0, 1463	0, 5743	0, 1443	— 0, 002	98, 63
0, 439	0, 1463	0, 5849	0, 1459	— 0, 0004	99, 72

[1] Atti Accad. Lincei (1889).
[2] Moissan, Chem. Centr. (1893), II, pag. 152.
[3] Chem. Cent. (1898), II, pag. 314.

Metodo E. Smith. — E. Smith propose, nel 1882, un metodo basato sulla precipitazione dell'acido borico mediante solfato manganoso sotto forma di piroborato di manganese e sulla ulteriore titolazione dell'eccesso di solfato con permanganato potassico. Per differenza si dovrebbe dedurre la quantità di sale combinato col borace e da essa la dose B_2O_3 partendo dal fatto che a quattro atomi di boro corrisponde una molecola di ossido di manganese. Il metodo di Smith per quanto io sappia non fu sottoposto a conferma e nessuno dei critici analisti che tanto s'occuparono dell'acido borico ne fece, a quanto pare, studio nè menzione. Per questa ragione me ne occupai in modo speciale ed ecco quanto risulta dalle mie osservazioni.

Si tratta d'un metodo che messo in pratica secondo le norme date dallo Smith, non corrisponde o meglio non può dare con sicurezza risultati soddisfacenti. Causa prima di questo è la difficoltà nel cogliere il punto di passaggio dall'incoloro al roseo quando si tratti col permanganato potassico. Dappoichè il precipitato di biossido di manganese costituisce un fondo rossigno che impartisce al liquido soprastante dei riflessi rosei dai quali si è indotti facilmente in inganno, laonde non è raro il caso in cui si creda raggiunto il limite di reazione quando se ne è ancora ben lontani. Non riuscendomi di ottenere buoni risultati ripetendo più volte il processo secondo le prescrizioni di Smith, io cercai di introdurvi qualche modificazione ed ecco come propongo d'operare impiegando soluzioni diluite come lo Smith le propose o soluzioni simili di concentrazione nota (1).

A 10 c. c. della soluzione di borace si aggiungono 20 c. c. (eccesso) di soluzione manganosa e 30 c. c. d'alcool concentrato, si mescola il tutto, si lascia in riposo per $^1/_2$ ora tenendo il bicchiere coperto, e poi si filtra alla pompa e si lava il precipitato con alcole concentrato fino ad asportare tutto il solfato manganoso. I liquidi filtrati si riuniscono in capsula di platino o di porcellana

(1) Smith adopera una soluzione di gr. 8 di solfato manganoso anidro in 500 c. c. d'acqua distillata e una soluzione tale di permanganato potassico che 18,5 c. c. di essa equivalgano a 10 c. c. della soluzione manganosa. La soluzione di borace adoperata dallo Smith era a 1 %. Io adoperai la soluzione di borace al 4 %, una soluzione manganosa al 6 ‰ e una permanganato di cont. gr. 2,2594 per 1000 c. c. di cui 20 c. c. corrispondono a 10 c. c. di soluzione di solfato manganoso.

e a b. m. s'evaporano a secchezza. Si riprende il residuo con acqua, vi si aggiunge della soluzione di solfato di zinco (met. di Volhard — 7 c. c. di soluzione di solfato zincico a 80 $^{0}/_{0}$) si acidifica debolmente, si riscalda all'ebollizione e subito dopo si versa il tutto in un pallone tarato, vi si fa cadere un forte eccesso di soluzione titol. di permanganato, si porta al segno con acqua distillata, si agita e dopo riposo. su porzioni aliquote si determina l'eccesso di permanganato potassico per mezzo d'una soluzione $N/_{10}$ d'acido ossalico, sia facendo cadere quest'ultimo nella soluzione permanganica fino al punto di scolorazione, sia per cogliere meglio il passaggio versando nella soluzione permanganica un eccesso misurato della soluzione ossalica e poi facendo cadere nel liquido così scolorato nuova soluzione permanganica titolata fino a colorazione rosea persistente.

Lo Smith in fine d'una sua nota fa osservare [1] che in alcuni casi nell'evaporare la soluzione in cui si trova l'eccesso di solfato manganoso da determinare, si separano dei fiocchi. Egli consiglia di scioglierli in un po' d'acqua solforica ed evaporare la soluzione a secchezza. Nel mio caso ebbi sempre a constatare tale inconveniente. Questo precipitato fioccoso è costituito da biossido di manganese e deriva dalla scomposizione del piroborato per azione dell'acqua. Infatti si sa per gli studi fatti specialmente dal Joulin [2] che quando in una soluzione di borato alcalino e borato metallico v'è un eccesso di quest'ultimo, l'acqua decompone il borato metallico in ossido. E poichè diminuendo la dose d'acqua si rende più difficile questa scomposizione, la ho evitata adoperando il borace in soluzione per quanto possibile concentrata e adoperando alcole assoluto invece che alcole a 95 $^{0}/_{0}$. Il motodo così modificato mi condusse a risultati soddisfacenti come si può rilevare dai due specchietti seguenti, dei quali il 1° ha i risultati per l'uso di acido ossalico come ultimo reattivo, il 2° i risultati ottenuti usando in ultimo il permanganato per ossidare l'eccesso di acido ossalico.

(1) Chemic. News, t. XLVI, pag. 286.
(2) Ann. ch. phys. (4) t. XXX, pag. 272.

N di c. c. di borace	c. c. di $MnSO_4$ aggiunto	c. c. di $KMnO_4$ richiesto dall' ecc. di $MnSO_4$	$MnSO_4$ in eccesso (gr.)	$MnSO_4$ in combinaz.	B_2O_3 impiegata	B_2O_3 trovata	Differenza	trovato %
5	20	13,3	0, 0399	0, 0801	0, 0731	0, 0741	+ 0, 001	101, 3
"	"	13, 8	0, 0414	0, 0786	"	0, 0727	— 0, 0004	99, 5
"	"	13, 26	0, 0397	0, 0803	"	0, 0742	+ 0, 0011	101, 5

N. di c. c. di borace	N di c. c. di $MnSO_4$ aggiunto	N di c. c. di MnO_4K richiesto dall' ecc. di $MnSO_4$	$MnSO_4$ in eccesso (gr.)	$MnSO_4$ in combinaz.	B_2O_3 impiegata	B_2O_3 trovata	Differenze	trovato %
5	20	13, 58	0, 0407	0, 0793	0, 0731	0, 0733	+ 0, 0002	100, 2
2, 5	10	6, 6	0, 0198	0, 0402	0, 0366	0, 0371	+ 0, 0005	101, 3
2, 5	10	6, 7	0, 0201	0, 0399	0, 0366	0, 0369	+ 0, 0003	100, 8

Metodo Thomson. — Ho voluto anche prendere in esame i processi di determinazione per via volumetrica mediante un alcali titolato in presenza d'un indicatore. Fatti dei saggi preliminari sopra gran parte degli indicatori proposti nella determinazione volumetrica dell'acido borico, giunsi alla convinzione che i migliori per sensibilità e per facilità di lasciar cogliere il limite di reazione sono il metilaranciato (Orange III Poirrier) e la fenolftaleina. Giudicai quindi che il metodo Thomson nel quale si usano tali indicatori fosse di processo più meritevole ad essere preso in considerazione. — A tal uopo io presi in esame questo processo seguendone scrupolosamente tutte le norme, e impiegando in ciascuna esperienza c. c. 2,5 di soluzione di borace al 4 % (1) ottenni i seguenti risultati:

N. c. c. di KOH $\frac{N}{10}$ richiesti per la neutraliz. dell'H_3BO_3	H_3BO_3 trovato	% trovato	% teorico	Media del % trovato
10, 6	0, 06479	64, 79	64, 92	64, 91
10, 62	0, 06491	64, 91	"	"
10, 64	0, 06503	65, 03	"	"

Jones (*Zeits. für anorg. Chem.* t. 20, p. 216) dice di essere giunto con questo metodo a risultati inesatti e li attribuisce all'azione che sull'indicatore esercita l'anidrite carbonica presente nei reagenti e

(1) Thomson (Chem. Centr. 1893, II, 287) tratta la soluzione acquosa di sale boracifero con acido solforico titolato, in presenza di aranciato di metile, fino al passaggio della colorazione gialla al rosso, e, scacciata l'anidr. carbonica, neutralizza l'eccesso di acido minerale mediante idrato potassico; titola poi l'acido borico libero con soluzione potassica di concentraziono nota e fenolftaleina, previa aggiunta di tanta glicerina fino a che la soluzione contenga il 30 %.

L'intervento di questo solvente si rende necessario per evitare la dissociazione intensa che i borati alcalini subirebbero al contatto dell'acqua, e la conseguente influenza sulla tinta finale, qualunque sia l'indicatore adoperato.

Come consiglia il Copaux (Compt. rend., t. 127, pag. 756) titolai la soluzione di potassa sopraindicata rispetto ad una soluziono nota di acido borico.

difficile ad allontanare, e alla difficoltà di preparare potassa decarbonata. Per eliminarla, egli, basandosi sulle esperienze di Küster propone l'impiego di $BaCl_2$ ma Stok la crede una precauzione inutile se non dannosa, e consiglia piuttosto l'ebollizione. — Dalle mie esperienze risulterebbe che con l'ebollizione si raggiunge bene l'intento.

Jones stesso per distruggere l'acidità minerale consiglia un miscuglio di KI e KIO_3, ma ciò io credo che sia affatto inutile prestandosi ottimamente allo scopo la soda o potassa in presenza di metil-aranciato. Concludendo adunque io posso affermare che il metodo Thomson è indicatissimo nell'analisi dei borati solubili, poichè ad una esattezza incontestabile accoppia la brevità assai vantaggiosa.

Determinazione per via spettroscopica. — Dati così i risultati delle mie esperienze relative ai processi finora adottati, esporrò i risultati ottenuti nelle ricerche del boro per via spettroscopica. In questo tentativo di determinazione quantitativa del boro mi sono strettamente tenuto al processo Föhr [1].

Primo mio scopo fu quello di vedere a qual grado di sensibilità giungesse lo spettro del boro, ed ebbi a convincermi, sin dalle prime prove, esser essa assai limitata in modo da escludere, secondo me, a priori una determinazione quantitativa di piccolissime dosi di detto elemento. Restandomi allora di vedere se il metodo spettroscopico fosse applicabile a soluzioni abbastanza concentrate, provai a stabilire la sensibilità massima dello spettro facendo cadere su 50 c. c. di acqua distillata tanti c. c. di soluzione di acido borico al 2 % fino ad avere l'apparizione delle righe e precisamente di quelle aventi la lunghezza d'onda 630 e 525 come le più sensibili. Esse sono molto larghe, splendenti e fugaci. Le cifre ottenute in varie prove abbastanza concordanti tra loro, comprovanti la costanza dell'apparizione di dette righe per una data concentrazione, m'assicurarono della possibilità dell'applicazione del metodo spettroscopico. Pertanto instituii delle esperienze preparando una soluzione di confronto contenente gr. 0,50 di acido borico in

(1) Zeits. für anal. Ch. t. 26, p. 79 (1887).

100 c. c. di acqua; ogni c. c. conteneva quindi gr. 0,005 di acido. D' altra parte sciolsi in 100 c. c. di acqua gr. 0, 40 dello stesso acido borico per modo che ogni c. c. della soluzione risultante ne contenesse gr. 0,004. Di tale soluzione mi prefissi di determinare il titolo.

Da una buretta, ho fatto gocciolare la soluzione di confronto a poco a poco in un bicchiere contenente 50 c. c. di acqua fino a che una goccia del liquido risultante posta nella spirale di platino mi rese visibile lo spettro formato dalle due righe accennate. Notai allora il numero di c. c. caduti dalla buretta nei 50 c. c. di H_2O distillai o ripetei l'operazione con una soluzione da analizzare, notai anche qui il numero di c. c. fatti cadere sui 50 c. c. di acqua necessari a farmi apparire le righe. Ottenuti i dati necessari procedetti al calcolo dell'analisi nel seguente modo: 17 è il numero di c. c. caduti nei 50 di acqua dalla buretta contenente la soluzione di confronto; la quantità di acido borico contenuta in essi e quindi in tutta la soluzione del bicchiere, cioè nei 67 c. c. (50 + 17) mi è data dal prodotto $0,005 \times 17 = 0,085$. Dividendo questa cifra per 67 avrò la quantità d'acido borico contenuta in un c. c. della soluzione del bicchiere: $0,085 : 67 = 0,0012686$. D'altra parte 23,1 sono i c. c. caduti in 50 d'acqua della buretta contenente la soluzione in esame. In ciascuno dei c. c. 73,1 (50+23,1) risultanti deve essere contenuta la stessa quantità di acido borico che in ognuno dei 67 c. c. della soluzione confronto; infatti perchè le due soluzioni dieno la stessa reazione allo spettroscopio devono contenere in volumi eguali la stessa quantità d'acido borico. — Perciò moltiplicando il peso dell'acido borico contenuto in ogni c. c. della soluzione per 73, 1 e dividendo per 23, 1 avrò la quantità di acido contenuto in ogni c. c. della soluzione in esame; moltiplicando questa quantità per 100 si avrà il $^0/_0$ di acido borico contenuto nella detta soluzione.

Risultati e calcolo di due esperienze.

I. soluz. di confronto c. c. 17 in 50 di H_2O = totale 67.
„ in esame c. c. 23,1 in „ „ = totale 73,1.
$0,005 \times 17 = 0,085$ H_3BO_3 contenuto nei 67 c. c. della soluzione di confronto.

0,085 : 67 = 0,0012686 H_3BO_3 contenuto in un c. c. della soluzione di confronto.

0,0012686 × 73,1 = 0,09273466 H_3BO_3 contenuto nei c. c. 23,1 della soluzione in esame.

0,09273466 : 23,1 = 0,0040144 H_3BO_3 contenuto in ogni c. c. della soluzione in esame.

Quindi nei 100 c. c. di detta soluzione vi sono di H_3BO_3 grammi 0, 40144 invece di gr. 0, 40; cioè il 100, 35 % della quantità reale.

Differenza 0,35 % in più.

II. soluz. di confronto c. c. 17 in 50 di H_2O = totale 67.

„ in esame c. c. 23,2 in „ „ = totale 73,2.

0,005 × 17 = 0,085.

0,085 : 67 = 0,0012686.

0,0012686 × 73,2 = 0,09286152.

0,09286152 : 23,2 — 0,0040026 = quantità di H_3BO_3 contenuta in un c. c. della soluzione in esame; quindi in 100 c. c. 0,40026 invece di 0,40.

Trovato cioè il 100,06 % della quantità reale.

Differenza 0,06 % in più.

Dalle cifre ottenute risulta adunque che l' acido borico, allorquando è in quantità abbastanza rilevante, si può determinare con esattezza per via spettroscopica.

Queste esperienze saranno continuate allo scopo di constatare se la presenza di sali estranei abbia un'influenza nociva sulla buona riuscita del metodo spettroscopico.

Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova — Gennaio 1901.

Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico;

I.ª Nota di G. MAZZARA.

(*Giunta il 3 aprile 1901*)

Facendo seguito alle mie precedenti ricerche intraprese intorno all' azione del cloruro di solforile sugli eteri (metilico ed etilico) degli acidi ossi-benzoici, ho creduto opportuno di studiare l'azione di due molecole di detto cloruro acido sull'etere metilico dell'acido protocatechico.

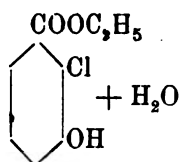
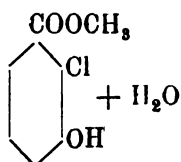
Le ricerche che fanno oggetto della presente nota dimostrano che in questa reazione si formano due dicloro-eteri isomeri; l'uno anidro, fusibile a 223-225° e l'altro contenente una molecola d'acqua di cristallizzazione è fusibile a 105°.

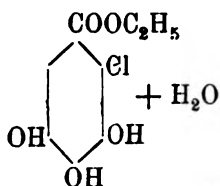
L'azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico, si puo considerare adunque analoga a quella di una molecola di cloruro di solforile sull'etere etilico [1] dell'acido meta-ossi-benzoico, la quale dà pure origine a due monocloro eteri isomeri.

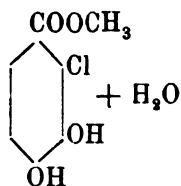
Per quanto sia poco rigoroso stabilire delle relazioni tra composti aventi composizione diversa, quali sarebbero i mono-cloro eteri dell'acido meta-ossi-benzoico, ed i dicloro-eteri dell'acido protocatechico, per quanto il materiale dei derivati clorurati degli ossi-acidi-benzoici sia pel momento abbastanza scarso, tuttavia il fatto che tanto nella clorurazione degli eteri dell'acido meta-ossibenzoico, quanto in quella dell' etere dell' acido protocatechico si formano due cloro derivati isomeri, mi spinge a far rilevare che in ambedue i casi uno dei due isomeri contiene una molecola d' acqua.

Riguardo alla costituzione di questi cloro derivati idrati è da notare che in essi havvi un atomo di cloro posto tra un'ossidrile ed il gruppo $CO-O-CH_3$ o, $CO-O-C_2H_5$ come nelle formule

[1] Gazzetta Chimica, vol. 29, p. 371.

$COOCH_3$ (Cl, OH) $+ H_2O$ $\qquad$ $COOC_2H_5$ (Cl, OH) $+ H_2O$

è pure da osservare che anche l' etere etilico dell' acido gallico, che descriverò in una prossima comunicazione, cristallizza con una molecola d'acqua ed ha una costituzione simile come risulta dal seguente schema:

$COOC_2H_5$ (Cl, OH, OH, OH) $+ H_2O$

Dovendo giudicare dalla resistenza che presenta l'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico idrato ad essere saponificato, sembra che ad esso corrisponda alla formula costituzionale

$COOCH_3$ (Cl, OH, OH) $+ H_2O$

Pel momento non essendo nota con esattezza la costituzione dell'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico idrato, nei corrispondenti derivati monoclorurati non posso addurre altri esempi e quindi non sono lecite ulteriori deduzioni intorno all' influenza di gruppi sostituenti nei predetti derivati idrati, come pure sulla natura della loro acqua.

Le ricerche, che fanno oggetto di questa comunicazione, sono state intraprese già da tempo, ma per diverse ragioni e sopra tutto per le difficoltà che ho incontrato nella purificazione dei predetti dicloro-eteri non mi è riuscito possibile di ultimarle. Se quindi pel momento mi decido a descrivere semplicemente gli eteri metilici dei due acidi dicloro-protocatechici lo fo per prendere nota

nella lusinga di poter quanto prima ritornare sull'argomento con un più largo contributo di esperienze.

Parte sperimentale.

Azione di due molecole di cloruro di sòlforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico.

L'etere metilico dell' acido protocatechico è stato preparato saturando con una corrente d'acido cloridrico gassoso l'acido protocatechico sciolto nell'alcol metilico.

L'etere impiegato per queste ricerche era stato cristallizzato dall'acqua e fondeva a 134^0.

Gr. 42 di etere metilico, sciolti in circa gr. 200 di etere assoluto, vennero a poco per volta, mediante imbuto a chiavetta, addizionati di gr. 67 di cloruro solforile (una molecola del primo per due di cloruro acido). Per facilitare la soluzione dell'etere metilico si riscalda un pò a bagno maria e si procede poi all' aggiunta del cloruro dopo che la soluzione si è raffreddata.

La reazione avviene a freddo in quanto che la temperatura della soluzione si eleva sensibilmente, ma lo sviluppo di acido cloridrico e di anidride solforosa non si manifesta che scaldando il tutto a bagno maria. Il riscaldamento venne protratto per circa sei ore sino quasi alla cessazione dei fumi.

Per l'esperienza mi servii d' un pallone della capacità di circa due litri, congiunto ad un apparecchio a ricadere disposto verticalmente e portante nella sua parte superiore un tubo a T pel quale passava l'imbuto a rubinetto. La branca libera del predetto tubo serviva per raccogliere i vapori acidi della reazione.

Si è osservato che riscaldando il miscuglio si separa una sostanza solida cristallina, la quale aumenta col progredire della reazione. Debbo qui far notare che tutta la quantità della sostanza che si separa non si deve solo alla sua insolubilità nell'etere solforico, ma parte alla diminuzione del solvente, che durante la reazione sfugge insieme ad un pò di cloruro di solforile.

La parte solida cristallina, separata per decantazione nel pallone stesso dalla soluzione eterea, si fa bollire dapprima con ben-

zolo, nel quale resta in gran parte indisciolto ed indi dopo essere stata separata dal predetto solvente, si tratta con una soluzione diluita e fredda di carbonato sodico, nella quale l'etere del dicloro acido si scioglie quasi completamente. La soluzione alcalina si filtra ed il filtrato si tratta con acido cloridrico. Si ottiene così un precipitato bianco, che, cristallizzato un paio di volte dall' alcool diluito si presenta sotto forma di aghi bianchi, tendenti debolmente al roseo, splendenti e fusibili a 223-225^0 decomponendosi leggermente.

Questi cristalli sia che si separino dall' acqua alcoolica o dall'acqua pura, non contengono acqua di cristallizzazione.

In fatti gr. 0, 8076 di sostanza, riscaldata per parecchie ore in una corrente d' aria secca non perdettero altro che gr. 0,0028, vale a dire su cento parti 0,34.

La teoria anche per un dicloro contenente una mezza molecola d'acqua richiede su 100: acqua = 3,65.

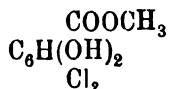
La sostanza disseccata a 100^0 diede all' analisi i seguenti risultati:

gr. 0,3381 di sostanza diedero gr. 0,4040 di AgCl.
gr. 0,3560 " " " 0,0906 di H_2O e gr. 0,5330 di CO_2.

Vale a dire su cento parti:

Carbonio = 40,83
Idrogeno = 2,82
Cloro = 29,56

La teoria per la formula:

$$C_6H(OH)_2 \begin{matrix} COOCH_3 \\ \\ Cl_2 \end{matrix}$$

richiede su 100 parti:

Carbonio = 40,51
Idrogeno = 2,53
Cloro = 29,95

Questo etere metilico dell' acido dicloro-protocatechico è poco solubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo; dalle soluzioni bol-

lenti si separa per raffreddamento in pagliette rosee e splendenti. In presenza di acqua decompone a caldo i carbonati di bario e di calcio, dando così dei sali solubili i quali riprecipitano l'etere per aggiunta di acido.

La soluzione acquosa di questo etere dà coi sali ferrici una colorazione verde-cromo.

L'etere sciolto nei carbonati alcalini imparte alla soluzione una colorazione giallo-verdastra.

Per avere allo stato puro l'etere metilico dell'acido protocatechico è indispensabile seguire il processo sopra descritto, cioè di trattare a caldo il prodotto cristallino, che si separa, durante la reazione dalla soluzione eterea, dapprima con benzolo e poscia con soluzione di carbonato sodico. In una precedente operazione, tralasciando il trattamento con benzolo e carbonato sodico, e tentando di separare i due dicloro derivati isomeri mediante una serie di cristallizzazioni dell'alcool diluito, non sono riuscito che ad avere un prodotto fusibile a 220-222°, il quale all'analisi ha dato i seguenti risultati:

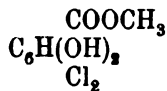
I. gr. 0,3922 di sostanza diedero gr. 0,4467 di AgCl.
II. „ 0,3618 „ „ „ 0,4190 di AgCl.

Vale a dire su cento parti:

	I	II
Cloro	= 28,20	= 28,65

La teoria pel dicloro derivato richiede su 100: Cloro = 29,95.

Tentando però di saponificare questo dicloro derivato fusibile a 220-222° mediante trattamento con potassa al 25 % riuscii invece ad averlo puro cioè fusibile a 223-225° e corrispondente per i dati analitici alla formula:

$$C_6H(OH)_2\begin{matrix}COOCH_3\\ \\ Cl_2\end{matrix}$$

La soluzione eterea dalla quale venne per decantazione separata la parte cristallina abbandonò, concentrata convenientemente a bagno-maria, una nuova quantità di sostanza, la quale, decantata

dal liquido etereo, venne sottoposta al trattamento precedentemente descritto, cioè a dire bollita dapprima con benzolo e indi sciolta in una soluzione di carbonato sodico. In questa operazione si impiegò il benzolo proveniente dal primo spostamento. La soluzione alcalina filtrata e trattata con acido cloridrico diede un precipitato che cristallizzato varie volte dall'alcool diluito fondeva alla stessa temperatura dell'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico sopra descritto.

La soluzione eterea, dalla quale era stata per decantazione separata la seconda porzione del prodotto fusibile a 223-225°, venne svaporata. Si ottenne così un residuo bruno resinoso il quale venne mescolato con quello proveniente dallo svaporamento del benzolo che era stato impiegato a spostare la prima e la seconda porzione del prodotto fusibile a 223-225°.

Il miscuglio dei due residui si purificò facendolo digerire con una soluzione diluita di carbonato sodico la quale lasciò indisciolta una buona parte di sostanza resinosa. Il liquido alcalino si filtrò e si trattò con acido cloridrico; si ottenne così un precipitato voluminoso di color giallo impregnato di un pò di sostanza oleosa dalla quale si separò filtrandolo alla pompa. Per purificare ulteriormente questo prodotto lo si ridisciolse in carbonato di soda, si riprecipitò con acido cloridrico e si cristallizzò varie volte dall'acqua alcolica nella quale facilmente si sciolse all'ebullizione.

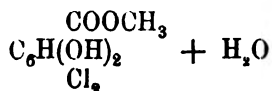
Dopo sì fatto trattamento si ottenne un prodotto cristallizzato in lunghi aghi sottili, splendenti che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Infatti:

gr. 0,9302 di sostanza, riscaldati a 100° in una corrente d' aria secca, perdettero gr. 0,0670 di acqua.

Vale a dire su cento parti: acqua = 7,20.

La teoria per la formula:

$$C_6H(OH)_2\begin{matrix}COOCH_3\\ \\ Cl_2\end{matrix} + H_2O$$

richiede su cento parti: acqua = 7,06.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,3237 di sostanza idrata diedero gr. 0,3622 di AgCl.

gr. 0,4734 di sostanza diseccata diedero gr. 0,7101 di CO_2 e gr. 0,1232 di H_2O.

Vale a dire su cento parti:

Cloro	=	27,68
Carbonio	=	40,90
Idrogeno	=	2,89

La teoria per l'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico con una molecola d'acqua richiede su cento parti: Cloro = 27,84 e per il derivato anidro richiede su cento parti:

Carbonio	=	49,51
Idrogeno	=	2,53

Questo derivato allo stato idrato comincia a fondere sotto 100°. Cristallizzato dal benzolo, dopo essere stato disseccato, si separa in aghi bianchi che fondono a 105°. In soluzione acquosa dà coi sali ferrici una colorazione azzurro indaco. Come il suo isomero decompone a caldo i carbonati alcalini terrosi. È molto più solubile del primo nei solventi ordinari.

La sua facile solubilità, il suo punto di fusione, la reazione coi sali ferrici e la proprietà di cristallizzare con una molecola d'acqua, sono caratteri che lo distinguono nettamente dall'isomero precedentemente descritto.

Partendo da gr. 42 di etere metilico dell'acido protocatechico si sono ottenuti gr. 6 di derivato clorurato fusibile a 223-225°; e gr. 22 di quello fusibile a 105°.

Da quanto sopra ho esposto risulta dunque che per l'azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico si ottengono due dicloro derivati isomeri di cui uno è anidro e fusibile a 223-225°, e l'altro contiene una molecola d'acqua e fonde, quando è disseccato, a 105°.

Ho già in corso delle esperienze riguardanti la saponificazione dei due predetti isomeri e l'azione d'una molecola di cloruro di solforile sugli eteri dell'acido protocatechico.

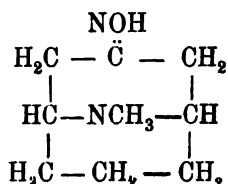
Parma. Istituto di Chimica. 2 Aprile 1901.

Studi sulla riduzione della granatonin-ossima e della metilgranatonina;

nota di A. PICCININI e G. CORTESE.

(*Giunta il 1° aprile 1901*)

Collo studio dei prodotti di riduzione dell'ossima della *n-metilgranatonina* si è potuto stabilire che l'ossima stessa, cui spetta la formola di costituzione seguente:

$$\begin{array}{ccccc} & & NOH & & \\ H_2C & - & \ddot{C} & - & CH_2 \\ | & & & & | \\ HC & - & NCH_3 & - & CH \\ | & & & & | \\ H_2C & - & CH_2 & - & CH_2 \end{array}$$

si può trasformare in due amine stereoisomere dette *metilgranatilamine*, a seconda che la riduzione operasi in ambiente acido con amalgama di sodio o in ambiente alcalino ed ad alta temperatura con alcool amilico e sodio (1).

Questi erano fino ad ora i soli casi di stereoisomeria osservati nel gruppo granatanico; perciò noi abbiamo esteso le ricerche anche sulla riduzione dell'ossima della *granatonina*, l'alcoloide secondario corrispondente alla metilgranatonina ed abbiamo riscontrato che anche in questo caso si rinnovano i fenomeni di isomeria suaccennati.

Ciò vale a confermare l'ipotesi emessa da uno di noi in una nota precedente, relativamente alle cause dell'isomeria stessa (2).

Contemporaneamente abbiamo studiato l'andamento dell'idrogenazione della metilgranatonina con alcuni riducenti e cioè con zinco ed acido acetico, stagno ed acido cloridrico, sodio ed alcool amilico, amalgama di sodio ed acqua. Coi tre primi dei mezzi riducenti citati abbiamo sempre ottenuto una totale trasformazione

(1) Gazz. chim. XXIX-II, p. 115.
(2) Piccinini, ib.

dell' alcaloide chetonico nell' alcool corrispondente già noto, *metilgranatolina* fondente a 100°. Il controllo dell' identità dei nostri prodotti coll'alcaloide alcoolico già noto fu eseguito non solo coll' esame delle basi allo stato libero, ma anche col confronto dei picrati ottenuti dalla massa greggia di riduzione; infatti cristallizzando frazionatamente questi sali ci convincemmo che essi non contenevano neppure traccie di picrati diversi da quello noto di metilgranatolina.

Coll'amalgama di sodio e l'acqua abbiamo ottenuto invece, oltre che una certa quantità di metilgranatolina, anche un prodotto di riduzione intermedio tra il chetone e l'alcool, cioè il *pinacone* della metilgranatolina; la formazione di questo prodotto già notata da Ciamician e Silber [1] è notevolmente favorita dal riscaldamento; siccome il metilgranatonin pinacone non è stato ancora descritto ne diamo i caratteri in questa stessa nota.

Parte sperimentale.

I.

Ossima della granatonina e suo comportamento coi riducenti.

Preparazione dell'ossima.

L'ossima fu preparata col metodo indicato da Piccinini e Quartaroli per la preparazione dell'ossima della metilgranatonina [1].

Ad una soluzione di etilato sodico fatta con 2 gr. di sodio e 40 c. c. di alcool assoluto, si mescolano gr. 3 di cloridrato di idrossilamina sciolti in 30 c. c. di alcool comune; dopo aver filtrato alla pompa per togliere il cloruro di sodio formatosi si aggiunge al liquido uno sciolto di gr. 5 di granatonina in 30 c. c. di alcool comune. Si mette a ricadere per circa 6 ore alla temperatura di 50°-60; si diluisce quindi con un egual volume di acqua e, dopo aver distillato l' eccesso di alcool a bagno m. si sottopone all'azione dell'anidride carbonica onde saturare l' alcali libero; di poi

(1) Gazz. chim. XXIX, p. II, pag. 117.

si satura il liquido con carbonato potassico in polvere e si estrae ripetutamente con etere, essendo l'ossima poco solubile in questo solvente. La soluzione eterea si concentra fino a piccolo volume, con che l'ossima separasi cristallizzata; per purificarla ulteriormente conviene sottoporla ad estrazione con etere in un apparecchio Soxhlet dopo completo essiccamento nel vuoto.

Il prodotto così ottenuto può servire benissimo per tutte le altre operazioni; per l'analisi può ancora ottenersi purissimo sciogliendolo in pochissimo alcool e riprecipitandolo con precauzione con etere secco. Si ha così una massa di cristallini incolori splendenti che fondono a 199^0 con un leggero rammollimento verso 180^0.

Analisi. — Gr. 0,1726 di sostanza diedero c. c. 27,4 di azoto, misurato alla pressione di m. 0,758 e a 21^0,4, pari a cc. 24,6 a 0^0 e 760 mm. e a gr. 0,03096 di azoto.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}N_2O$
N	17,9	18,2

Benzoilderivato della granatoninossima.

Una piccola quantità di ossima, sciolta in poca acqua e addizionata di una soluzione di carbonato sodico al 10 per cento si tratta con cloruro di benzile, sbattendo energicamente; dopo qualche tempo separasi una massa incolora che si raccoglie e si cristallizza dall'alcool comune, da cui cristallizza in prismetti splendenti fondenti a 165^0.

Analisi. — Gr. 0,1642 di sostanza diedero gr. 0,4358 di CO_2 di CO_2 e gr. 0,0970 di acqua.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{22}O_3N_2$
C	72,40	72,9
H	6,6	6,1

Picrato.

Il cloridrato dell'ossima in soluzione acquosa leggermente acida, trattato con acido picrico dà degli aghetti del *picrato di granato-*

ninossima, molto solubili in alcool ed etere; questo sale fonde a 230° con lieve scomposizione verso 215°.

Analisi. — Gr. 0,1722 di sostanza diedero gr. 0,2774 di CO_2 e gr. 0,0739 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{11}O_8N_5$
C	43,94	43,83
H	4,79	4,47

Riduzione della granatoninossima con sodio ed alcool amilico.

ψ-granatilamina.

Si sciolgono in un palloncino gr. 4 di granatoninossima, polverizzata finamente, in 50 c. c. di alcool amilico anidro e puro, e si porta la soluzione all'ebollizione sopra un bagno di sabbia a ricadere. Si aggiungono quindi gr. 7 di sodio metallico in piccoli pezzetti; verso la fine si può aggiungere alquanto alcool amilico onde portare in soluzione le ultime traccie di sodio. La massa completamente raffreddata si scioglie in acido cloridrico diluito e si porta in un imbuto a robinetto onde separare l' alcool amilico che si lava a parte e ripetutamente con poca acqua. Tutti i liquidi acquosi provenienti dalle lavature si riuniscono alla porzione principale separata dall' alcool e si concentrano alquanto a b. m. onde eliminare l'alcool amilico rimastovi sciolto. Il residuo si tratta poi, raffreddando con una forte quantità di potassa in polvere e si estrae quindi la base posta in libertà, con etere.

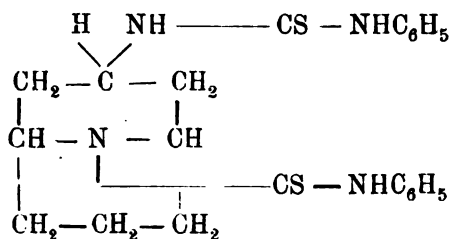
La *ψ-granatilammina* è solida e può esser cristallizzata dall' etere petrolico secco in cui è abbastanza solubile a caldo. Assorbe avidamente l'anidride carbonica dell' aria ed è notevolmente igroscopica; cristallizza in piccoli prismi incolori fondenti a 125° con leggero rammollimento.

Analisi. — Gr. 0,1544 di sostanza, essiccata su acido solforico, in presenza di potassa caustica, diedero gr. 0,3856 di CO_2 e gr. 0,1590 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}N_2$
C	68,13	68,6
H	11,5	11,4

ψ-granatilfeniltiourea — Gr. 0,6 di base sciolta in alcool si trattano con egual quantità di fenilisotiocianato, allungato con alcool; la reazione avviene rapidamente e in pochi istanti la massa si rapprende in un ammasso solido di fiocchi incolori; il prodotto, poco solubile nella massima parte degli ordinari solventi, può essere purificato sciogliendolo nell'alcool metilico e lasciandolo lentamente depositare da questo solvente; così ottenuto ha l' aspetto di polvere amorfa incolora e fonde costantemente a 216°. La reazione avviene tra una molecola di base e due di isotiocianato fenilico, cosicchè al prodotto di condensazione ora descritto deve spettare la formola seguente:

```
      H   NH ———————— CS — NHC6H5
       \ /
 CH2 — C — CH2
  |          |
 CH — N — CH
  |     |________    ——CS — NHC6H5
  |              |
 CH2 — CH2 — CH2
```

Analisi. — I. Gr. 0,1722 di sostanza diedero c. c. 21,2 di azoto a 21°,6 e m. 0,755 di pressione, pari a gr. 0,02384.

II. Gr. 0, 1068 di sostanza diedero c. c. 13,4 di azoto misurati a 20°,8 e a m. 0,755 di pressione, pari a gr. 0,01513.

III. Gr. 0,1510 di sostanza diedero gr. 0, 3572 di CO_2 e grammi 0,0946 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato			calcolato per $C_{22}H_{26}N_4S_2$
	I.	II.	III.	
C	—	—	64,53	64,4
H	—	—	7,00	6,3
N	13,8	14,16	—	13,6

Picrato. — Si ottiene trattando la soluzione alcoolica della am-

mina con la quantità calcolata di acido picrico (2 mol.) pure disciolto nell'alcool. Il picrato separasi in piccoli cristalli prismatici gialli poco solubili in alcool; si scompone senza fondere tra 230° a 247°.

Analisi. — I. Gr. 0,1794 di sostanza diedero gr. 0,2674 di CO_2 e gr. 0,0684 di H_2O.

II. Gr. 0,1928 di sostanza diedero gr. 0,2844 di CO_2 e grammi 0,0662 di H_2O.

In cento parti sostanza:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{20}H_{22}O_{14}N_8$
C	40,6	40,24	40,10
H	4,27	3,84	3,71

Cloroplatinato. — Il cloridrato della base trattato con cloruro di platino in soluzione acquosa lascia depositare dei cristallini di cloroplatinato, in forma di prismetti giallo-ranciati chiari; è poco solubile in soluzione cloridrica e fonde a 256°.

Cloroaurato. — Questo sale è molto importante perchè servì per stabilire la differenza tra l'ammina ora descritta e l'altra ottenuta per riduzione dell'ossima con amalgama di sodio ed acido acetico. Si ottiene trattando la soluzione del cloridrato dell'ammina con cloruro d'oro; cristallizza in prismetti di colore giallo carico, poco solubili nell'acqua e fondenti a 208° con lievissima scomposizione.

Riduzione della granatoninossima con amalgama di sodio e acido acetico.

-Granatilamina.

Gr. 2,5 di granatoninossima si sciolgono in 10 c. c. di alcool, si acidifica leggermente con acido acetico e si riscalda a b. m. verso 50°. Agitando continuamente si introducono a poco a poco dei pezzetti di amalgama di sodio al 4 % in modo da consumarne gr. 100 nello spazio di 4 ore; contemporaneamente si osserva che la reazione della miscela sia sempre lievamente acida e che la massa

contenga alcool in quantità sufficiente perchè l'acetato sodico rimanga sciolto. Terminata l'operazione si separa il mercurio dallo strato liquido soprastante e lo si lava ripetutamente; riuniti poi tutti i liquidi si fanno evaporare a b. m. onde eliminare l'alcool. Si riprende il residuo con poca acqua, si satura, raffreddando bene, con potassa e si estrae con etere. Questo solvente asporta un prodotto basico costituito da una miscela della ψ-granatilamina con la base isomera ricercata; la separazione diretta dei due alcalidi è molto difficile; la separazione indiretta, per mezzo dei sali non riesce bene, almeno a nostro avviso, che valendosi del cloroaurato. Perciò si salificano gli alcaloidi ricavati dalla soluzione eterea con acido cloridrico e si precipitano con cloruro d'oro. Si raccoglie il precipitato e lo si sottopone ad un'accurata cristallizzazione frazionata; il primo a separarsi, come meno solubile, è il cloroaurato di ψ-granatilamina; dipoi va depositandosi il cloroaurato della nuova base in lunghissimi cristalli filiformi di colore giallo-oro, fondenti a 238°-239°.

Analisi. — I. Gr. 0,3068 di sostanza essiccata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,1462 di oro metallico.

II. Gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,1178 di oro metallico.

In cento parti di sostanza:

	trovato		calcolato per $C_8H_{16}N_2.(HAuCl_4)_2$
	I.	II.	
Au	47,75	47,46	48,09

La difficoltà incontrata nella separazione di questa granatilamina ci ha impedito di accumularne la quantità necessaria per procedere ad uno studio completo di tutte le sue proprietà; la differenza notevole esistente tra le proprietà del cloroaurato or ora descritto e quelle del cloroaurato della ψ-granatilamina si permettono però di ritenere comprovata l'esistenza dell'isomeria ricercata.

II.

Comportamento della metilgranatonina nella riduzione con amalgama di sodio in soluzione acquosa

Pinacone della metilgranatonina.

Gr. 10 di metilgranatonina si sciolgono in 50 c. c. di acqua e si trattano con amalgama di sodio al 4 per 100, mettendo di quest'ultima a poco a poco, un forte eccesso. La riduzione si prolunga d'ordinario per 5 giorni, operando a temperatura ordinaria, con un consumo totale di gr. 100 di amalgama; il rendimento, in queste condizioni è di circa il 3 per cento di metilgranatonina; il rendimento è però notevolmente maggiore e l'operazione più rapida, scaldando a b. m. L'operazione si sospende d'ordinario quando il precipitato polverulento e bianco che si forma in seno al liquido non aumenta più. Si separa allora il liquido soprastante al mercurio e si raccoglie per filtrazione il prodotto. Nel filtrato passa assieme alla soda caustica, la metilgranatolina che si forma assieme al pinacone e che si ricupera per estrazione con etere.

Il pinacone raccolto sul filtro lavasi con acqua e si purifica cristallizzandolo dall'alcool comune, da cui si separa in prismetti aghiformi incolori fondenti a 248° con leggero rammollimento.

Analisi. — Gr. 0,1444 di sostanza essiccata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,3692 di CO_2 e gr. 0,1402 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{34}N_2O_2$
C	69,75	70,06
H	10,87	10,46

Il pinacone della metilgranatonina è poco solubile in acqua, benzolo ed etere; cogli acidi si salifica.

Cloroaurato. — La soluzione cloridrica del pinacone precipita abbondantemente per aggiunta di cloruro d'oro.

Il precipitato microcristallino si ridiscioglie in acqua bollente, ma a stento. La soluzione filtrata abbandona lentamente il sale cristallizzato in prismetti gialli fondenti a 229°.

Analisi. — Gr. 0,1170 di sostanza diedero gr. 0,0458 di oro.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{32}N_2O_2 (AuHCl_4)_2$
Au	39,5	39,9

Claroplatinato. — Ottiensi nello stesso modo che il cloroaurato; è più solubile di questo nell'acqua acidulata con acido cloridrico e separasene in prismetti che si scompongono verso 260° lasciando una massa che fonde a 285°.

Picrato. — Questo sale si ottiene in forma di precipitato micro-cristallino giallo, trattando la soluzione acquosa del cloridrato con uno sciolto acquoso di acido picrico. Purificasi per cristallizzazione dall'alcool diluito con egual volume d'acqua. Si scompone senza fondere a 260°.

Analisi. — I. Gr. 0,1388 di sostanza essiccata su acido solforico diedero c. c. 18,1 di azoto, misurati a 15°, 5 e m. 0, 752 di pressione, pari a gr. 0,0209.

II. Gr. 0,1816 di sostanza diedero gr. 0,3130 di CO_2 e gr. 0,0912 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{30}H_{38}O,6N_8$
C	—	47,02	46,96
H	—	5,55	5,0
N	15,04	—	14,65

Comportamento del pinacone con alcuni reattivi.

Reazione col nitrato d'argento. — Dalla soluzione acquosa di nitrato d'argento, il pinacone precipità l'ossido d'argento al pari delle basi forti.

Reazione col cloruro mercurico. — Il cloridrato del pinacone trattato con cloruro mercurico dà un cloromercurato che cristallizza

in aghi sottili, raggruppati; esso fonde a 247° con rammollimento iniziantesi verso 240°.

Coll' *acido fosfomolibdico e fosfotungstico* la soluzione cloridrica del pinacone dà dei precipitati polverulenti di colore rispettivamente *giallo* e *bianco;* col *joduro potassico iodurato* da un precipitato vischioso color *marrone*, rapprendentesi in seguito in una massa solida nera; finalmente col *joduro mercurico-potassico* dà un precipitato giallo amorfo.

Bologna — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Metilenmalonamide e metilenbiureto;

nota di UGO SCHIFF.

(Giunta il 16 aprile 1901).

In altra memoria [1] ho fatto vedere che le asparagine ed i loro derivati metilici e metilenici si comportano nella reazione cupropotassica precisamente come lo prevede la teoria. Introducendosi il metilene per azione della formaldeide tutti questi composti perdono la capacità alla reazione biuretica. La prova che in questi casi il metilene entra nelle NH_2 aminiche sta appunto nel fatto, che in seguito a questa sostituzione si ha la separazione della funzione aminica da quella acida, così che i composti poi si comportano come acidi monobasici.

L'albumina sciolta, per mezzo di pochissima formaldeide si trasforma in una modificazione più solubile, che non coagula più al calore, ma che dà ancora la reazione biuretica. Volendosi applicare a questa modificazione dell'albumina i fenomeni osservati colle metilenasparagine, si giunge alla seguente alternativa:

O il metilene entra in gruppi NH_2 ed allora questi gruppi non sono identici coi gruppi NH_2 che rendono l'albumina capace della reazione biuretica, conclusione questa alla quale sono arrivato già in seguito a tentativi di disamidazione dell'albumina medesima [2].

[1] Gazz. chim. it., 29, 2, p. 285 (1899).

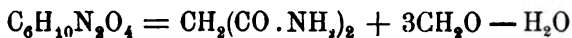
[2] Berichte 29, p. 1355 (1896). — Chemiker Zeitung. 21, p. 56 (1897).

O l'aldeide formica agisce sui gruppi NH_2, che non partecipano alla reazione biuretica ed essa nel tempo stesso agisce sostituendo ancora in altra maniera, o agisce in quest'ultima maniera soltanto.

Esempi di quest'ultimo modo d'azione della formaldeide si trovano appunto in due composti tipici per la reazione biuretica: la malonamide ed il biureto medesimo, mentre che ossamide, metilmalonamide e succinamide cristallizzano inalterate dalla loro soluzione nell'aldeide formica calda.

Metilenmalonamide.

Facendo agire la formaldeide sull'etere malonico Haworthe Perkin jun. [1] hanno ottenuto l'etere metilenmalonico $CH_2=C=(CO_2Et)_2$ ed i suoi prodotti di condensazione. La formaldeide agisce sulla malonamide, non in modo eguale, ma in modo analogo. La malonamide è molto solubile nell'acqua calda e col raffreddamento si depone la maggiore parte in grandi cristalli. Dalla soluzione nell'aldeide formica calda invece non cristallizza più niente. Evaporando la soluzione, prima a circa 60° e poi nel vuoto, rimane una massa vetrosa incolora, igroscopica, senza sapore nè odore. Bagnata di acqua gonfia e si mostra poi molto solubile; la parte non solubile è triossimetilene. Non sono riuscito nell'ottenere la sostanza in forma cristallina. Per l'analisi la sostanza polverizzata fu disseccata nel vuoto sino a peso costante. I valori raggiunti si approssimano a quelli richiesti dalla formula:

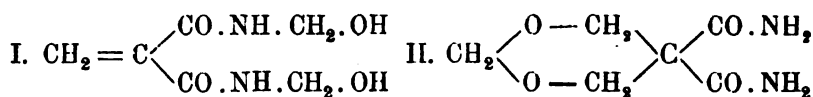
$$C_6H_{10}N_2O_4 = CH_2(CO.NH_2)_2 + 3CH_2O - H_2O$$

	calcolato	trovato
% C	41,38	42,76
» H	5,74	5,98
» N	16,10	16,38

La quantità di carbonio trovata concorderebbe meglio con la formula semplice $CH_2 = C = (CO.NH_2)_2$ (calcolato 42,11 %), ma tale formula richiederebbe il 24,56 % di azoto.

[1] Journ. of. the chem. Soc. 73, p. 339.

La metilenmalonamide è poco solubile nell'alcool. A caldo rammolisce a poco a poco e si decompone soltanto ad alta temperatura. Coll'idrato potassico sviluppa lentamente ammoniaca anche a freddo. Dà la reazione biuretica altrettanto forte quanto la malonamide. Col nitrato mercurico genera dei mercuridi bianchi, poco solubili.

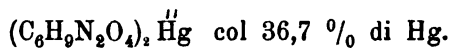
Delle due formole della metilenmalonamide:

$$\text{I. } CH_2=C\begin{cases} CO.NH.CH_2.OH \\ CO.NH.CH_2.OH \end{cases} \qquad \text{II. } CH_2\begin{cases} O-CH_2 \\ O-CH_2 \end{cases}C\begin{cases} CO.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{cases}$$

la I spiegherebbe ancora la formazione dei derivati mercurici, ma essa starebbe in opposizione con le altre reazioni; la II invece spiega *tutte* le reazioni molto bene. In favore della II parla anche la contemporanea formazione di triossimetilene ed il fatto che in generale i composti amidati favoriscono la polimerizzazione della formaldeide.

Per preparare i mercuridi, si aggiunge nitrato mercurico neutro alla soluzione acquosa e per mezzo di potassa molto allungata si satura a poco per volta l'acido liberatosi, avendo cura di mantenere la soluzione leggermente acida, di modo che il precipitato non assuma mai colore giallastro per ossido mercurico o per nitrati basici. I mercuridi sono perfettamente bianchi; le prime frazioni sono dense, quasi cristalline, le ultime frazioni sono più fioccose. A seconda della diluzione o della presenza di nitrati alcalini, si formano composti differenti per ricchezza in mercurio, che non possono mantenersi strettamente separati, nemmeno precipitando in sei o otto frazioni. Si tratta di tre composti:

$(C_6H_9N_2O_4)_2\overset{''}{Hg}$ col 36,7 % di Hg.

$C_6H_8N_2O_4.\overset{''}{Hg}$ „ 53,8 % di Hg.

$(C_6H_7N_2O_4)_2\overset{''}{Hg}_3$ „ 63,7 % di Hg.

L'ultimo è quello che più facilmente si ottiene puro. Assai più importante che la composizione di questi mercuridi è la stessa loro esistenza, provando essa che l'idrogeno dei gruppi NH_2 è tuttora sostituibile e che perciò la sostituzione metilenica ha luogo nel

gruppo CH_2 della malonamide, come già pare comprovato dalla persistenza della reazione biuretica. D'altronde la malonamide si comporta col nitrato mercurico nello stesso modo ed in questo caso non può essere messo in dubbio, che la sostituzione del mercurio abbia luogo nelle amidi.

Metilenbiureto.

Malonamide e biureto si comportano colla formaldeide in modo quasi eguale. Per altro il comportamento del biureto ricorda di molto quello della urea. È noto che parecchi chimici si sono occupati dell'azione della formaldeide sull'urea, riuscendo a composti differenti, alle volte mescolati e di difficile separazione, così che la reazione fra questi due corpi non è per anco del tutto chiarita. Nel biureto si presentano quasi le medesime condizioni.

Il biureto è poco attaccato dalla formaldeide fredda. A caldo esso si scioglie in grande quantità. Scaldando per qualcho tempo a b. m. ed evaporando poi nel vuoto, si arriva ad una sostanza incolora della consistenza della trementina, che non si solidifica neppure dopo mesi. Si scioglie nell'alcool caldo, lasciando indietro un poco di triossimetilene; ma nè da questo solvente nè da altri si potè ottenere una sostanza solida. Parecchie analisi corrisposero a:

$$33\ \%\ C - 5,5\ \%\ H - 25,75\ \%\ N.$$

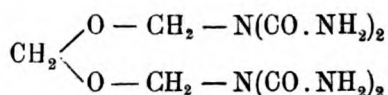
valori che non conducono a nessuna formula ammissibile.

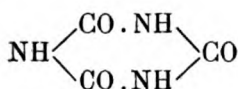
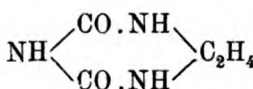
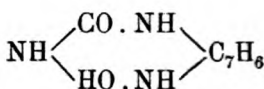
Aggiungendo formaldeide ad una soluzione calda e sovrasatura di biureto nell'alcool, si separa una sostanza bianca compatta. Lavata con alcool, purificata poi sciogliendo nell'alcool caldo e disseccata nel vuoto, si giunge di nuovo alla sostanza vetrosa incolora. Disseccata per dei giorni nella navicella di platino l'analisi dà dei valori, i quali si approssimano, quantunque non troppo bene, a quelli richiesti dalla formola:

$$C_7H_{14}N_6O_6 = 2C_2H_5N_3O_2 + 3CH_2O - H_2O$$

	calcolato	trovato
$^0/_0$ C	30,2	31,8
H	5,1	6,3
N	30,2	29,0

Evidentemente era frammescolato ancora un poco di un altro composto. Tutto il portamento parla in favore di una costituzione analoga a quella della metilenmalonamide, cioè

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} O - CH_2 - N(CO.NH_2)_2 \\ O - CH_2 - N(CO.NH_2)_2 \end{array}\right.$$

Metilenbiureto dà tuttora una reazione biuretica intensa, che prova che i gruppi NH_2 sono rimasti intatti. Di fatti la reazione biuretica fa difetto in quei derivati del biureto, in cui si ammette sostituzione nelle amidi come p. e.

$$NH\left\langle\begin{array}{l} CO.NH \\ CO.NH \end{array}\right\rangle CO \qquad NH\left\langle\begin{array}{l} CO.NH \\ CO.NH \end{array}\right\rangle C_2H_4 \qquad NH\left\langle\begin{array}{l} CO.NH \\ HO.NH \end{array}\right\rangle C_7H_6$$

Arc. cianurico — Ac. trigenico — benzalbiureto

Per mezzo del nitrato mercurico il metilenbiureto dà dei mercuridi e si comporta come il metilenmalonamide ed il biureto [1]. Anche qui, a seconda dell'allungamento e della presenza di acido libero, si formano parecchi composti. Da preparati differenti di metilenbiureto e per mezzo di precipitazione frazionata furono ottenuti molti preparati di mercuridi. Sono polveri bianchissime, pesanti, in cui fu trovato un minimo di mercurio del 52 al 53 $^0/_0$, un massimo del 68 al 69 $^0/_0$ ed altre porzioni intermedie col 56 al 62 $^0/_0$ di mercurio e con la media totale del 59 $^0/_0$. I mercuridi col 56 al 64 $^0/_0$ di Hg, sciolti in acido cloridrico molto allungato e riprecipitati per mezzo della potassa allungata in modo che la soluzione si mantiene sempre acida, conducono a composti sempre più ricchi di mercurio. Ma anche ripetendo tale operazione, non si potè superare il massimo superiore di 68-69 $^0/_0$ di Hg.

(1) Conf. Gazz. chim. it. 28, p. 18.

La composizione dei mercuridi parla piuttosto in favore della formula sopracitata $C_7H_{14}N_6O_6$. Per sostituzione dell'idrogeno nelle amidi ne derivano i composti:

$(C_7H_{11}N_6O_6)_2Hg_3$ con 52,2 % Hg (limite inferiore).

$C_7H_8N_6O_6.\overset{''}{H}g_3$ con 68,8 % Hg (limite superiore) e

$C_7H_{10}N_6O_6.\overset{''}{H}g_2$ con 59,4 % Hg.

se le porzioni intermedie non erano tuttora dei mescugli dei composti limiti. I mercuridi del biureto sono composti assai stabili, quelli invece del suo derivato metilenico principiano a decomporsi già nell'acqua calda e, massime in presenza di pochissimo alcali libero, anneriscono per via di riduzione di mercurio.

Intendo di tornare più tardi su questi derivati metilenici, in parte per l'ulteriore esame del metilenbiureto più ricco di carbonio, in parte per esaminare se non si può arrivare a composti solidi, partendo dagli eteri malonico ed allofanico metilenati.

I composti qui descritti non sono ancora sufficientemente studiati, ma ne resulta con certezza che i derivati metilenici della malonamide e del biureto sono, quanto alla loro costituzione, del tutto differenti dalle metilenasparagine. Nei due casi nascono dei composti molto più solubili; ma mentre che sparisce la reazione cupropotassica nelle asparagine, essa rimane inalterata nei relativi derivati delle due amidi.

A seconda delle loro proprietà queste amidi metilenate possono essere benissimo paragonate alla modificazione dell'albumina, conseguita per mezzo dell'azione della formaldeide e nella quale pure persiste la reazione cupropotassica. Del resto dimostrerò più tardi, che nell'albumina non è da escludersi una contemporanea sostituzione metilenica anche nelle NH_2 dei gruppi amidati.

Appendice:

Dosamento del mercurio nei suoi composti organici azotati.

I composti accennati nella precedente nota richiesero molti dosamenti di mercurio, per i quali furono provati diversi metodi. Con

nessuno di questi metodi si potè riuscire a buoni resultati, se prima la sostanza organica non era distruttta completamente a segno tale che la soluzione era libera di composti azotati. A quest'uopo servì l'evaporazione con poca acqua regia, eventualmente aggiungendo qualche cristallo di clorato potassico. In queste soluzioni il mercurio si trovò poi allo stato di bicloruro, il quale esclude l'applicazione del metodo volumetrico di Volhard per mezzo del solfocianato ammonico. Il tentativo di trasformare il cloruro in solfato, riscaldando con poco acido solforico concentrato, non condusse facilmente ad una trasformazione completa. Infine con tutte queste operazioni si perde il vantaggio del metodo volumetrico, cioè la rapida esecuzione dell'analisi.

Fu tentato pure di separare il mercurio per mezzo dell'acido ipofosforoso, per sciogliere poi il metallo nell'acido nitrico. Si lavò il mercurio per decantazione, facendo passare le acque per un piccolo filtro, che quindi fu estratto coll'acido nitrico. Malgrado tutte le cure si ebbero delle perdite assai piccole ed invisibili in volume, ma che condussero a perdite del 2 al 3 per $^0/_0$ in peso. Nel sublimato fu trovato in questo modo il 71,50 $^0/_0$ di Hg invece del 73,85 $^0/_0$. Una perdita di soli 0,15 di millimetro cubo di mercurio spiega già la mancanza.

Rimane il dosamento come solfuro per mezzo dello idrogeno solforato o del solfocarbonato ammonico, o quello come calomelano per riscaldamento coll'acido fosforoso, raccomandato da Vanino e Seubert [1], ma sempre dopo completa distruzione della sostanza organica. Il metodo all'acido fosforoso ha il vantaggio che non è necessaria la completa eliminazione dell'acido nitrico, la quale invece è naturalmente richiesta nell'applicazione dell'idrogeno solforato. L'esecuzione è un po' lunga per via del lavoro preparatorio e del disseccamento su filtro pesato, ma i due metodi danno resultati buoni e quasi identici. Per il confronto seguono qui i dosamenti in una serie di separazione frazionata di mercuridi ottenuti dal metilenbiureto.

Frazione:	Sostanza:	Diedero:	Mercurio:	per cento:
I.	g. 0,3397	0,2077 HgS	0,1791	52,71
	0,2830	0,1754 HgCl	0,1490	52,66

(1) Berichte 1897, p. 2808.

Frazione:	Sostanza:	Diedero:	Mercurio:	per cento:
II.	0,4021	0,2875 HgS	0,2478	61,64
	0,3782	0,2732 HgCl	0,2321	61,37
III.	0,3501	0,2692 HgS	0,2321	66,29
	0,3399	0,2639 HgCl	0,2242	65,96
IV.	0,3881	0,3071 HgS	0,2647	68,21
	0,2920	0,2344 HgCl	0,1991	68,20

Dalle prove eseguite resulta, che non soltanto corpi organici azotati combinati, ma anche quelli semplicemente fram mescolati, possano falsare i dosamenti di mercurio, se non prima questi corpi vengono distrutti. Sublimato p. e. aggiunto di poca ossamide diede valori buoni soltanto dopo distruzione di questa per mezzo dell'acqua regia.

Quasi quarant'anni or sono potevo dosare il mercurio in derivati anilici dei nitrati di mercuramine, sciogliendo questi in potassa allungata e trattando direttamenta coll'idrogeno solforato.

La precipitazione principia soltanto quando l'idrato potassico è trasformato in solfidrato. Il solfuro di mercurico (si separa poi in forma di polvere finissima, che rende alquanto lenta la filtrazione. È questo l'unico inconveniente di fronte al vantaggio che operazioni preparatorie non sono richieste. D'altronde i derivati metilenici descritti non permettono l'applicazione di soluzioni alcaline. In seguito a ripristinazione di formaldeide si ha già a freddo riduzione metallica del mercurio. Per la medesima ragione non si poteva pensare alla separazione del mercurio in forma di ossido.

In tutti questi tentativi, come pure nelle numerose analisi dei descritti composti metilenici il Dott. A. Mazzucchelli mi fu instancabile collaboratore ed io gli rendo qui i miei sentiti ringraziamenti.

Firenze — Istituto di Studi superiori.

Azione del sodio e dell'idrossilammina sopra i fenilidrazoni dell' etere cianacetico e sintesi dell' etere cianossalacetico;

nota di CORRADO BERTINI.

(*Giunta il 7 giugno 1901*).

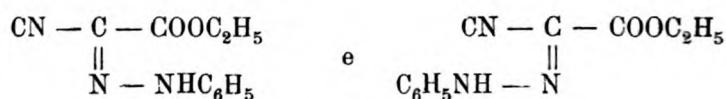
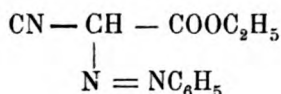
Per azione dell'acetato di diazobenzolo sopra l'etere cianacetico, Krückeberg [1], otteneva un fenilidrazone α dell' etere cianacetico dal p. f. 125°, che, o col semplice riscaldamento sopra il suo punto di fusione, o con poche gocce di acido cloridrico concentrato aggiunte alla soluzione alcoolica calda, si trasformava nella forma stereoisomera β, fondente a 82°.

Più tardi Weissbach [2] trasformava il composto α di Krückeberg in un altro derivato, fondente a 84°, facendo passare per diverso tempo una corrente di anidride carbonica in una soluzione idroalcoolica, tenuta alla temperatura di 60°, del sale potassico del detto fenilidrazone.

Questi tre derivati furono considerati, i primi due (α, p. f. 125° e β p. f. 82°) come forme stereoisomere.

$$\begin{array}{c} CN - C - COOC_2H_5 \\ \| \\ N - NHC_6H_5 \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} CN - C - COOC_2H_5 \\ \| \\ C_6H_5NH - N \end{array}$$

il terzo (γ, p. f. 84°), come l'azocomposto

$$\begin{array}{c} CN - CH - COOC_2H_5 \\ | \\ N = NC_6H_5 \end{array}$$

I primi due si presentano in cristalli gialli differenti fra loro e danno i medesimi acetilderivati, il terzo invece si presenta in cristalli rosso-aranciati e non dà acetilderivati.

(1) Journal für pr. Ch. (2) 49-323.
(2) " " (2) 57-201.

I tre composti sono parimente solubili negli idrati alcalini, col quale formano un sale.

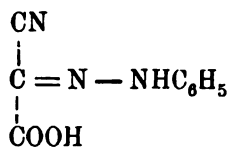
La soluzione alcoolica di sodio su questi composti, dà a caldo origine a prodotti di saponificazione differenti secondo che l'azione del calore è più o meno prolungata.

Quando si tratta il fenilidrazone β dal p. f. 82°, con soluzione idroalcoolica di sodio e si riprecipita con acido cloridrico, si forma, come già fu osservato da Krückeberg il prodotto α, fondente a 125°.

Analogamente succede trattando l'azocomposto γ, di Weissbach, in simile maniera. Da questo comportamento naturalmente ne risulta che lo studio dell'ulteriore azione saponificante del sodio alcoolico, si riduce solamente al composto α, poichè in questo si trasformano subito gli altri due più instabili col trattamento con sodio alcoolico e successiva precipitazione con acido cloridrico.

Preparazione del fenilidrazone dell'acido cianacetico.

Trattando a bagno-maria e per breve tempo la soluzione del fenilidrazone α dell' etere cianacetico con soluzione alcoolica di sodio nella proporzione di una molecola di sodio per una di fenilidrazone ne precipita parte del sale sodico, che si scioglie facilmente in acqua e che per aggiunta di acido cloridrico dà la sostanza primitiva immutata. Se però si prolunga questo trattamento a caldo per più tempo (un' ora circa), si forma pure un sale sodico solubile in acqua, ma che per aggiunta di acido cloridrico precipita con leggero sviluppo di CO_2 e di tracce di HCN, una sostanza gialla, che, ripetutamente cristallizzata dall' alcool acquoso e dall' acqua bollente, in cui è discretamente solubile, fonde a 157° con decomposizione. Si presenta in minuti cristalli gialli splendenti e all' analisi dimostra essere il *fenilidrazone dell'acido cianacetico.*

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ C = N - NHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Infatti all'analisi si ebbe per

I. Gr. 0,344 di sostanza, gr. 0,7283 di CO_2 e gr. 0,1275 di H_2O.

II. Gr. 0,3608 di sostanza, gr. 0,7634 di CO_2 e gr. 0,1319 di H_2O.

	trovato		calcolato per $C_9H_7O_2N_3$
	I	II	
C %	57,74	57,70	57,14
H "	4,11	4,36	3,70

L'acido che in tal guisa si ottiene non è mai perfettamente puro, come si vede anche dalle analisi, ma contiene un altro prodotto che si forma con questo trattamento e che verrà descritto più avanti. Talvolta anzi la preparazione non riesce e la rendita del prodotto purificato in ogni caso è sempre piccolissima.

Si ottiene invece esclusivamente, sebbene non in grande quantità, il fenilidrazone dell'acido cianacetico, nella preparazione dell'azocomposto già citato (p. f. 84°) di Weissbach.

Quando cioè si fa passare a lungo una corrente di anidride carbonica nella soluzione idroalcoolica a 60° del sale sodico del fenilidrazone α (p. f. 125°) dell' etere cianacetico, si ottiene un deposito di un miscuglio dei derivati β e γ.

Le acque madri, dopo completa eliminazione di alcool e filtrate, precipitano (sviluppando anidride carbonica per decomposizione del carbonato sodico formatosi) con acido cloridrico una sostanza gialla, che cristallizzata dall'acqua bollente fonde a 157° con decomposizione e che all' analisi dimostra essere il fenilidrazone dell' acido cianacetico.

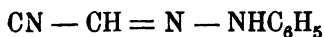
Gr. 0,2516 di sostanza diedero gr. 0,531 di CH_2 e gr. 0,0964 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_9H_7O_2N_3$
C %	57,55	57,14
H "	4,25	3,70

Il fenilidrazone dell' acido cianacetico si presenta, cristallizzato dall'acqua, in pagliette gialle splendenti. È solubilissimo in alcool, acetone, acido acetico, anche diluiti. È pochissimo solubile in benzolo, e quasi affatto nella ligroina. Riscaldato sopra il suo punto di fusione si scompone con sviluppo di anidride carbonica.

Preparazione del fenilidrazone della cianoformaldeide.

Come sopra è stato detto, quando si tratta il fenilidrazone α dell'etere cianacetico, con sodio alcoolico a caldo per non molto tempo, si forma contemporaneamente al fenilidrazone dell'acido cianacetico, in discreta quantità un'altra sostanza, che si può ottenere esclusivamente, quando si riscaldi la soluzione per molto tempo, fino a ridurre a metà il volume del liquido, e prendendo un leggero eccesso di sodio. Il precipitato di sale sodico che si forma è solubilissimo in acqua e precipita per aggiunta di acido cloridrico una sostanza gialla, ricristallizzabile dall'acqua bollente in lunghi e sottili aghi gialli. Fonde a 162^0 senza decomposizione e corrisponde al *fenilidrazone della cianoformaldeide.*

$$CN - CH = N - NHC_6H_5$$

I. sostanza gr. 0,3237, CO_2 gr. 0,7916, H_2O gr. 0,1574
II. „ „ 0,3389, „ 0,8226, „ 0,1523
III. „ „ 0,3583, „ 0,8675, „ 0,1655
IV. „ „ 0,2927, N cm.^{3} 67,5 a t.^{a} 7^0 e mm. 780 di p. atm.

	trovato				calcolato per $C_8H_7N_3$
	I	II	III	IV	
C $^0/_0$	66,69	66,19	66,03	—	66,20
H „	5,40	4,99	5,13	—	4,82
N „	—	—	—	28,74	28,96

Il fenilidrazone della cianoformaldeide è solubilissimo in alcool da cui riprecipita per aggiunta di acqua, è solubile nell' acqua bollente, nell'acido acetico glaciale a freddo; ed in quello al 50 $^0/_0$ a caldo, da cui a freddo riprecipita: nell'idrato sodico e nell' ammoniaca è pure solubile: con quest' ultima fa un sale facilmente decomponibile col calore. Per doppia decomposizione dà sali di argento, di bario, di rame ecc.

Azione dell'acido nitroso sul fenilidrazone della cianoformaldeide.

Sciogliendo il fenilidrazone della cianoformaldeide in acido acetico e quindi aggiungendo nitrito sodico lentamente goccia a goccia, il liquido si colora in rosso con sviluppo di calore. Per aggiunta di acqua precipita una sostanza gialla, sericea splendente, solubile a freddo in alcool, in benzolo, e a caldo nell'acqua, dalla quale ritorna fuori a freddo in splendidi aghi lucenti gialli dal p. f. 157°-158°.

All'analisi si ebbe per

I. Gr. 0,35 di sostanza, gr. 0,7096 di CO_2 e gr. 0,1193 di H_2O.

II. Gr. 0,1171 di sostanza, cm.³ 47,4 di N alla t.ª 14° e a mm. 753 di pressione.

	trovato		calcolato per $C_8H_6ON_4$
	I	II	
C %	55,29	—	55,10
H „	3,78	—	3,45
N „	—	32,23	32,18

Corrisponde adunque al *nitroso-composto del fenilidrazone della cianoformaldeide*. È solubile negli alcali, da cui torna fuori per aggiunta di acidi. Per doppia decomposizione si possono ottenere i sali di rame, di argento, bario, piombo ecc.

Questo nitroso-composto in soluzione acetica con stagno metallico e poche gocce di acido cloridrico, non è suscettibile di una netta riduzione.

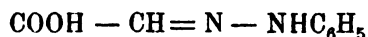
Saponificazione del fenilidrazone della cianoformaldeide.

Scaldato lungamente a bagno-maria con potassa alcoolica in apparecchio a ricadere, il fenilidrazone della cianoformaldeide, dà un abbondante sviluppo di ammoniaca, e si forma una sostanza solida gialla. Svaporato l'alcool, e ripreso il residuo con acqua, si ha per aggiunta di acido cloridrico nella soluzione, un precipitato

scuro, che si raggruma ed indurisce, con sviluppo di bollicine gassose di acido cianidrico.

La sostanza formatasi è solubilissima in alcool, acido acetico, etere acetico, acetone a freddo. Purificato il meglio possibile fondeva verso 140° con decomposizione. Non fu potuta analizzare perchè si forma sempre in piccole quantità, e perchè non fu potuta ottenere in un grado sufficiente di purezza, per la grande solubilità che presenta in tutti i solventi ordinarii.

Quando però si consideri che la sostanza di partenza non è altro, in fondo, che il *nitrile del fenilidrazone dell'acido gliossilico*, con molta probabilità il prodotto resultante dalla saponificazione sarà il *fenilidrazone dell'acido gliossilico*,

$$COOH - CH = N - NHC_6H_5$$

già studiato da Elbers [1] e col quale concorda nel punto di fusione, e nella proprietà.

Azione dei diazocomposti sul fenilidrazone della cianoformaldeide.

Quando si aggiunge acetato di diazobenzolo alla soluzione acquosa del sale sodico del fenilidrazone della cianoformaldeide in proporzioni equimolecolari, si ha un abbondante precipitato rosso, e leggero sviluppo di acido cianidrico. Il composto ottenuto, ricristallizza dall'alcool diluito in minuti cristalli rossi, e possiede il p. f. 162°.

All'analisi si ha per:

I. gr. 0,2266 di sost., gr. 0,5748 di CO_2 e gr. 0,107 di H_2O.
II. gr. 0,2281 „ „ gr. 0,5805 di CO_2 e gr. 0,1095 di H_2O.
III. gr. 0,1206 „ „ cm³ 26,4 di N a t. 9° e mm. 775 di pressione.

	trovato			calcolato per $C_{19}H_{16}N_6$
	I	II	III	
C %	69,18	69,41	—	69,51
H „	5,24	5,31	—	4,87
N „	—	—	26,8	26,17

[1] Annalen di Liebig (227) pag. 353.

Corrisponde adunque all'*azofenilformazilmetano* o *formazilazobenzolo.*

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5 - NH - N \\
\qquad\qquad\qquad\quad \searrow C - N = N - C_6H_5 \\
C_6H_5 - N \ = N \nearrow
\end{array}
$$

studiato già da Pechmann (1), da Bamberger e Wheelwright (2) e da Wislicenus (3) infine, che lo preparò appunto dal fenilidrazone dell'acido gliossilico. Il composto da me ottenuto concorda infatti e nel punto di fusione e nei caratteri, poichè similmente a quello di Wislicenus con acido solforico concentrato a freddo si scioglie e si colora la soluzione intensamente in verde-bluastro, e per aggiunta di acqua precipita una sostanza rosso-mattone.

Azione dell' idrossilammina sopra i fenilidrazoni

α e β dell'etere cianacetico.

Un peso molecolare di fenilidrazone α o β dell'etere cianacetico, sciolto in una quantità conosciuta di idrato sodico all' 8 % circa, si tratta con poco più del doppio del peso molecolare di cloridrato di idrossilammina sciolto nell'acqua: si ha una completa soluzione rossa che si scàlda per mezz' ora circa a bagno maria, dove sviluppa leggermente del gas. Dopo 12 ore si precipita con la quantità calcolata di acido cloridrico per saturare l' eccesso di idrato sodico non neutralizzato dall'acido cloridrico del cloridrato di idrossilammina. Si forma allora con forte sviluppo di acido cianidrico, un precipitato giallo.

Il nuovo composto è un miscuglio di due sostanze, separabili con estrema facilità l' una dall' altra, poichè l' una è solubilissima nell'alcool l'altra invece non lo è quasi affatto.

Si bolle adunque il composto ottenuto con alcool e filtratolo, si evapora l'alcool, si riprende il residuo con acqua bollente che a freddo deposita un corpo cristallizzato giallo-bruno che fonde a 162°.

(1) Berichte 25, pag. 3189.
(2) „ 25, „ 3205.
(3) „ 25, „ 3457.

Questa sostanza si forma in piccola quantità e non si forma affatto, quando si opera completamente a freddo.

All'analisi diede i seguenti risultati.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}O_3N_3$
C %	55,39	56,17
H „	6,02	5,52

Corrisponde adunque o all'ammide o all'ossima, secondo le formule strutturali seguenti:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ C = N - NHC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} CH = NOH \\ | \\ C = N - NHC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

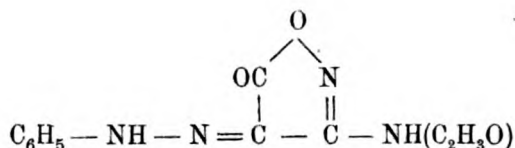
La sostanza rimasta indietro dopo trattamento con alcool bollente, nel quale è quasi affatto insolubile, come pure in tutti gli altri solventi, ha le proprietà di un acido. Per purificarla si scioglie a caldo nell'acqua ammoniacale, si filtra la soluzione limpida gialla, e si precipita con un acido diluito. Si forma in tal modo un precipitato voluminoso giallo-canarino, che a 165° deflagra senza fondersi. Per questa proprietà appunto fu impossibile farne l'analisi. Ha le proprietà di dare dei sali di bario, argento, rame, piombo ecc., e bollito con soluzione di idrato sodico al 12 % circa dà un sale sodico, abbastanza ben cristallizzato, ma solubilissimo in acqua.

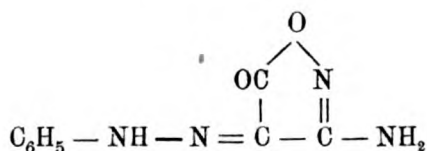
Scaldando questa sostanza con anidride acetica si scioglie e per aggiunta di acqua e riscaldamento successivo per decomporre l'eccesso di anidride, si ottiene un bellissimo acetilderivato che cristallizza dall' alcool. Viene meglio purificato e ben cristallizzato sotto forma di pagliette giallo-lucenti, da un miscuglio di alcool etilico ed amilico. A 178-180° diviene rosso ed a 182° si decompone con sviluppo gassoso.

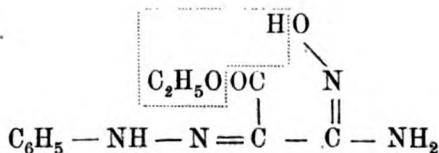
All'analisi:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_3N_4$
C %	54,19	53,66
H „	4,42	4,07

Corrisponde adunque al *fenilidrazone dell' acetil-aminoisoossiazolone*

$$
\begin{array}{c}
\text{O} \\
\diagup \quad \diagdown \\
\text{OC} \qquad \text{N} \\
| \qquad \| \\
C_6H_5 - NH - N = C - C - NH(C_2H_3O)
\end{array}
$$

Per cui il composto deflagrante da cui deriva è da considerarsi come il *fenilidrazone dell'aminoisoossiazolone*

$$
\begin{array}{c}
\text{O} \\
\diagup \quad \diagdown \\
\text{OC} \qquad \text{N} \\
| \qquad \| \\
C_6H_5 - NH - N = C - C - NH_2
\end{array}
$$

oppure potrebbe essere anche l'*ammidossima* corrispondente al fenilidrazone dell'etere cianacetico

$$
\begin{array}{c}
\text{H O} \\
\diagdown \\
C_2H_5O \; \text{OC} \qquad \text{N} \\
| \qquad \| \\
C_6H_5 - NH - N = C - C - NH_2
\end{array}
$$

che sotto l'azione dell'anidride acetica si fosse chiusa eliminando alcool, dando l'ossiazolone acetilato sopradetto.

Etere cianoossalacetico.

Prendo occasione dalla presente nota per descrivere la preparazione dell'etere cianossalacetico, il cui sale sodico si forma quando si mescolano insieme pesi equimolecolari di etere ossalico ed etere cianacetico e aggiungendo questo miscuglio a poco a poco ad una soluzione della corrispondente quantità equimolecolare di sodio in alcool assoluto. Il liquido dapprima si rende opalescente, poi diviene leggermente giallastro, si ha un leggero sviluppo di calore, ma il sale sodico rimane in soluzione. Si lascia evaporare all'aria l'alcool, ed al sale sodico che rimane indietro, sotto forma gela-

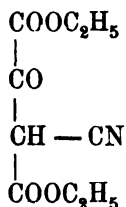
tinosa giallognola, si aggiunge acido cloridrico in eccesso. Precipita allora una sostanza solida, bianca, solubilissima in alcool anche diluito, in benzolo, in acqua bollente, quasi insolubile in ligroina. Viene fuori molto ben cristallizzata dall' etere e dal benzolo per aggiunta di ligroina in fasci di splendidi e lunghissimi aghi bianco-sericei, affatto incolori, dal p. f. 98°. È solubile anche negli idrati alcalini da cui riprecipita per aggiunta di acidi minerali. Le soluzioni alcooliche si colorano intensamente con cloruro ferrico in rosso, mentre non si colorano le soluzioni acquose.

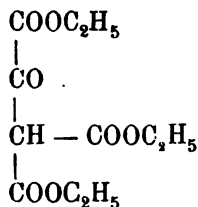
All'analisi si ebbe per:

I. gr. 0,4894 di sost., gr. 0,9159 di CO_2 e gr. 0,2438 di H_2O.
II. „ 0,3749 „ cm³ 21 di N a t. 12° e mm. 765.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_9H_{11}O_5N$
C %	51,04	—	50,70
H „	5,53	—	5,16
N „	—	6,68	6,56

Corrisponde adunque all'*etere cianossalacetico*

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH - CN \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

formatosi da i due componenti per eliminazione di alcool, e si potrebbero considerare come con mononitrile dell'acido carbossilossalacetico ipotetico, di cui Bouveault [1], ha preparato l'etere trietilico

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH - COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

(¹) Bulletin de Paris (3) 19 pag. 78.

Azione della fenilidrazina sull'etere cianossalacetico.

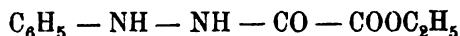
Quando alla soluzione in acido acetico dell' etere, si aggiunge fenilidrazina in eccesso e si riscalda a fuoco diretto per un' ora circa, dopo evaporato a bagno maria il solvente, rimane indietro una buona quantità di sostanza in lamelle leggermente giallognolo, e solubili in tutti i solventi compreso l' acqua. Si purifica cristallizzandola dall'acqua bollente e decolorando con carbone animale: si ottiene così una bella sostanza in lamelle madreperlacee dal p. f. 118-120°.

All'analisi si ebbe per

I. gr. 0,3672 di sost., gr. 0,77 di CO_2 e gr. 0,2002 di H_2O.
II. „ 0,2169 „ „ 0,4184 di CO_2 e gr. 0,1263 di H_2O.
III. „ 0,2577 „ cm³ 29,6 di N a t. 10° e mm. 766.
IV. „ 0,1954 „ cm³ 21,8 di N a t. 13° e mm. 772.

	trovato				calcolato per $C_{10}H_{12}O_3N_2$
	I	II	III	IV	
C %	57,29	57,64	—	—	57,69
H „	6,06	6,47	—	—	5,77
N „	—	—	13,85	13,45	13,46

Corrisponde adunque alla *monoetilossalfenilidrazide*

$$C_6H_5 - NH - NH - CO - COOC_2H_5$$

già preparata da Bülow [1] ed ottenuta anche da Bouveault [2], per azione della fenilidrazina sopra l'etere trietilico dell'acido carbossilossalacetico già avanti ricordato.

Pisa. Istit. di Chim. Farm. Maggio 1901.

---

[1] Annalen di Liebig 236 pag. 197.
[2] Loc. cit.

BERTHELOT (M.), Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, Professeur au Collège de France. — **Les carbures d'hydrogène (1851-1901).** *Recherches expérimentales.* Trois volumes grand in-8°; 1901, se vendant ensemble . . . . 45 fr.

TOME I: *L'Acétylène: synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Volume de x-414 pages.

TOME II: *Les Carbures pyrogénés. — Séries diverses.* Volume de IV-558 pages.

TOME III: *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.* Volume de IV-459 pages.

Extrait de la Préface.

L'Ouvrage que je présente aujourd'hui au public contient la réunion des expériences et des recherches que j'ai exécutées sur les carbures d'hydrogène, et principalement sur leur synthèse depuis les éléments, synthèse qui est le pivot de toutes les autres synthèses en Chimie organique. La formation de l'acéthylène, de l'éthylène, du formène et de la benzine, les quatre carbures fondamentaux, celle des carbures pyrogénés, les méthodes générales propres à hydrogéner les carbures et autres composés organiques, etc., n'ont cesse de me préoccuper pendant un demi-siècle: mes premiers travaux à cet égard datent de l'année 1851, et les derniers de 1901.

Ils ont tous été exécutés dans les laboratoires du Collège de France, où j'ai débuté comme préparateur pendant dix années (1851-1859), et où je professe depuis l'année 1864. Ces travaux sont dispersés dans plusieurs centaines de Mémoires, Notes et Notices, de diverses forme et étendue, consignés dans des Recueils multiples, tels que les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, le *Bulletin de la Société philomathique* et surtout les *Annales de Physique et de Chimie;* variété de publications où il est à peu près impossible de retrouver l'ensemble de mes recherches, ou d'en apercevoir l'enchainement méthodique et les idées directrices. C'est ce qui m'a engagé à les reproduire en un tout coordonné...

Voici quelle est la division de l'Ouvrage. Il est partagé en trois Volumes; le premier Volume a pour titre: *L'Acétylène; Synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Ce Volume comprend deux Livres, constitués uniquement par mes expériences personnelles, savoir:

Dans le Livre I, j'expose la synthèse de l'acétylène, du formène, de l'éthylène, de la benzine et des carbures polymères de l'acétylene. J'y joins mes études sur les propriétés explosives de l'acétylène et la première série de mes expériences synthétiques, exécutées en 1858, à partir de l'oxyde de carbone et du sulfure de carbone.

Le Livre II est consacré aux dérivés de l'acétylène, c'est-à-dire aux composés résultant de son union avec les éléments, tels que l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, les corps

halogènes et les métaux: de là résultent de nouvelles synthèses totales, notamment celle de l'acide cyanhydrique par l'azote libre.

Le second Volume décrit mes expériences sur les carbures pyrogénés et sur quelques autres, appartenant aux séries propylique et camphénique. Il est aussi partagé en deux Livres, savoir:

Le Livre III consacré aux carbures pyrogénés, en tant que dérivés de l'acétylène et des carbures les plus simples: formène, éthylène, benzine et leurs homologues, soumis à l'action des hautes températures. J'y étudie aussi l'action de la chaleur sur les carbures mélangés: ce qui constitue toute une statique du plus haut intérêt, en connexion directe avec les relations thermochimiques qui existent entre ces divers carbures.

La découverte de l'acénaphtène et celle de divers autres carbures contenus dans le goudron de houille se rattachent à ces recherches, ainsi que l'étude de la série styrolénique, et des recherches nouvelles sur les composants du gaz d'éclairage et sur l'origine minérale des carbures d'hydrogène naturels.

Je termine par des expériences relatives à l'action de la chaleur et de l'effluve électrique sur l'oxyde de carbone et sur les carbures d'hydrogène.

Le Livre IV contient mes Mémoires sur le propylène, sur son isomère, le triméthylène, et sur la série allylique; ainsi que sur les carbures térébenthiniques, camphéniques et terpiléniques, répondant à la formule $C^{10}H^{16}$, leur classification, leur synthèse, la synthèse du camphre ordinaire. J'y résume les relations thermochimiques, caractéristiques de ces divers groupes de carbures, lesquelles conduisent à la notion nouvelle de l'isomérie dynamique.

Le Tome III renferme mes expériences sur la formation générale des dérivés des carbures d'hydrogène exposée dans trois Livres distincts, savoir:

Le Livre V, consacré à l'hydrogénation des carbures et plus généralement des composés organiques; cette hydrogénation étant opérée par une méthode universelle, fondée sur l'emploi de l'acide iodhydrique, méthode que j'ai découverte et développée depuis l'année 1857 et spécialement en 1868;

Le Livre VI traite de l'oxydation des carbures d'hydrogéne et de leur transformation en aldéhydes et acides, par diverses méthodes de réactions ménagées;

Enfin le Livre VII rapporte la synthèse des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, soit par hydratation, soit par oxydation. On y décrit une méthode générale et directe, destinée à établir la fonction alcoolique de divers principes immédiats, qui n'avaient pas été envisagés jusque-là comme des alcools, tels que le camphre de Bornéo et la cholestérine.

J'espère que cet ensemble, qui résume toute une vie scientifique, présentera quelque intérêt, à la fois pour les spécialistes d'aujourd'hui et pour les personnes qui ont la curiosité de connaitre la marche générale de l'esprit humain dans la découverte de la vérité.

M. Berthelot.